



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Фізико-технічний інститут

С. М. Пономаренко

Основи фізики горіння



КИЇВ 2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

С. М. Пономаренко

Основи фізики горіння

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як
навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра за освітньою
програмою «Прикладна фізика» спеціальності 105 Прикладна фізика та
наноматеріали*

КИЇВ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

УДК 537
П 563

Рецензенти: **С. Г. Кобзар**, к.т.н., с.н.с., повідний науковий співробітник відділу високотемпературної термогазодинаміки Інституту технічної теплофізики НАНУ

Відповідальний редактор: **С. А. Смирнов**, к.ф.-м.н., доцент.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 4/2020 від 10.12.2020 р.) за поданням Вченої ради Фізико-технічного інституту (протокол № 9 від 26.10.2020 р.)

Електронне мережне видання

Пономаренко Сергій Миколайович, к.ф.-м.н., доцент

Основи фізики горіння

Основи фізики горіння [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освітньо-науковою програмою «Прикладна фізика» спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / С. М. Пономаренко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 0,98 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 107 с.

В навчальному посібнику представлений матеріал, що охоплює фундаментальні основи теоретичних уявлень про природу найбільш характерних процесів горіння. Класичний матеріал представлений у навчальному посібнику на основі відомих підручників і наукових монографій, перелічених у бібліографічному списку. Прийнятий у цьому посібнику конспективний стиль викладу матеріалу, при якому опускаються деякі деталі, передбачає звернення читача безпосередньо до першоджерел для поглибленого вивчення окремих питань.

Для студентів Фізико-технічного інституту КПІ ім. Ігоря Сікорського, які навчаються за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

© С. М. Пономаренко, 2020 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського (ФТІ), 2020 р.

Зміст

Розділ 0. Початок науки про горіння	6
§ 0.1. Що таке горіння?	6
§ 0.2. Історія науки про горіння	8
§ 0.3. Теорія горіння і проблеми сучасної енергетики	10
Розділ 1. Характеристики газових сумішей	12
§ 1.1. Масова та мольна долі	12
§ 1.2. Масова доля елемента	13
§ 1.3. Парціальна густина та парціальна мольна густина . . .	13
§ 1.4. Термічне рівняння суміші ідеальних газів	14
§ 1.5. Стехіометричні співвідношення	14
§ 1.6. Коефіцієнт надлишку окислювача	16
Контрольні запитання	16
Задачі	17
Розділ 2. Хімічна термодинаміка процесів горіння	18
§ 2.1. Короткий огляд законів термодинаміки	18
2.1.1 Вихідні положення термодинаміки	18
2.1.2 Перший закон термодинаміки	18
2.1.3 Другий закон термодинаміки	20
2.1.4 Третій закон термодинаміки	21
§ 2.2. Основи термохімічних розрахунків	21
§ 2.3. Термодинамічні характеристики газових сумішей	24
2.3.1 Питомі та парціальні термодинамічні величини . . .	25
§ 2.4. Рівновага в газових сумішах	26
§ 2.5. Критерії рівноваги термодинамічної системи	27
2.5.1 Хімічний потенціал	28
2.5.2 Напрямок протікання хімічної реакції	29
2.5.3 Термічна дисоціація молекул та константа рівноваги	30
2.5.4 Вплив температури на хімічну рівновагу	33

§ 2.6. Адіабатична температура горіння	34
Контрольні запитання	37
Задачі	38
Розділ 3. Хімічна кінетика процесів горіння	39
§ 3.1. Швидкість хімічної реакції	39
§ 3.2. Механізми хімічних реакцій	41
3.2.1 Основні механізми хімічних реакцій	43
§ 3.3. Хімічна рівновага з точки зору кінетики	46
§ 3.4. Ланцюгові реакції. Ланцюгове займання	49
3.4.1 Закономірності ланцюгових реакцій на прикладі го- ріння водню	49
3.4.2 Аналіз закономірностей ланцюгових реакцій	52
Контрольні запитання	53
Задачі	54
Розділ 4. Закономірності теплового вибуху	56
§ 4.1. Перетворення Франка-Каменецького	56
§ 4.2. Умови теплового вибуху	58
4.2.1 Стаціонарні умови	59
4.2.2 Адіабатичний тепловий вибух	62
4.2.3 Часова залежність температури в посудині	64
Контрольні запитання	66
Задачі	67
Розділ 5. Нормальна швидкість поширення полум'я	68
§ 5.1. Хвиля горіння як гідродинамічний розрив	69
§ 5.2. Структура хвилі повільного горіння	71
§ 5.3. Рівняння, які описують дефлаграційний режим горіння	71
§ 5.4. Залежність швидкості горіння від властивостей реагентів	77
5.4.1 Вплив тиску на нормальну швидкість поширення полум'я та ширину зони горіння	78
5.4.2 Вплив температури на нормальну швидкість пошире- ння полум'я та ширину зони горіння	79
§ 5.5. Межі поширення горіння	79
§ 5.6. Фактори, які впливають на стабільність фронту полум'я	85
§ 5.7. Методи вимірювання швидкості полум'я	86
§ 5.8. Горіння в турбулентному потоці	89
§ 5.9. Відрив і проскок полум'я. Стійкість горіння	91
Контрольні запитання	91
Задачі	91

Розділ 6. Детонація в газах	92
§ 6.1. Історія відкриття та особливості детонаційного режиму горіння в газах	92
§ 6.2. Детонаційна адіабата	93
Розділ 7. Вимушене займання	97
§ 7.1. Якісна теорія запалювання нагрітим тілом	98
§ 7.2. Кількісна теорія запалювання нагрітим тілом	100
Контрольні запитання	101
Задачі	101
Додатки	102
Додаток А. Термодинамічні дані для деяких сполук при 25°C	102
Предметний покажчик	104
Література	106

Початок науки про горіння

§ 0.1.

Що таке горіння?

Поняттю «горіння» в широкому сенсі слова можна дати наступне означення:

Що таке горіння? (В широкому сенсі слова)

Горіння — процес вивільнення енергії із речовини у вигляді теплоти.

З фізичної точки зору це означає, що енергія, яка міститься у вихідній речовині, наприклад, у вигляді хімічних зв'язків, або у вигляді зв'язків нуклонів у ядрі перетворюється у енергію поступального руху продуктів такого перетворення.

Якщо енергія вивільняється із руйнування хімічних (міжатомних) зв'язків в молекулі, то такі процеси є хімічним горінням. Так, в хімічній реакції окислення вуглецю $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ виділяється близько 4 еВ на кожний акт реакції і неважко порахувати, що при спалюванні 1 г вуглецю вивільняється $3.2 \cdot 10^4$ Дж.

Якщо енергія вивільняється завдяки руйнуванню міжнуклонних зв'язків ядра, то такі процеси є ядерним горінням. Так, в реакції ядерного поділу урану $^{235}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow X + Y$ виділяється 203.6 МеВ на кожний акт, а при розпаді 1 г урану вивільняється $8.2 \cdot 10^{10}$ Дж.

Безперечно, процеси ядерного поділу є більш вигідними джерелами енергії, ніж хімічні реакції, однак по ряду причин, які пов'язані з проблемами екології, саме хімічне горіння є основним джерелом енергії на сьогодні. Нагадаємо, що понад 85% споживаної енергії в світі має своїм джерелом горіння, більшість сучасних технологій засноване на використанні горіння. А тому, кількісний опис цього явища представляє не тільки суто науковий інтерес, але також має велике практичне значення.

Процес хімічного горіння (далі просто «горіння») є складним і складається з багатьох пов'язаних між собою окремих процесів, як фізичних,

так і хімічних. Фізика горіння зводиться до процесів тепломасообміну і явищ переносу в реакційноздатній системі. Хімія горіння полягає в протіканні окисно-відновних реакцій, що складаються зазвичай з цілого ряду елементарних актів і пов'язаних з переходом електронів від одних речовин до інших — від відновника до окислювача.

Горіння — відносно швидкий процес. Тому до горіння відносять не всі окисно-відновні реакції. Повільні реакції (низькотемпературне окиснення, біохімічне окислення, тління) і занадто швидкі (вибухове перетворення) не відносять до поняття горіння. Горіння обумовлюють реакції, час протікання яких зазвичай вимірюється секундами або, частіше, долями секунд.

Горіння супроводжується виділенням теплоти. Тому до горіння приносять не будь-які реакції, що відносно швидко протікають, а лише ті, які в сукупності є екзотермічними. Реакції, що відбуваються з витратою тепла, не належать до горіння. Горіння — це процес, що самопідтримується за рахунок виділення енергії. Тому горіння зумовлюють не будь-які екзотермічні реакції, а лише ті, сумарна теплота яких достатня для того, щоб процес став здатним до самопідтримування. На практиці використовують реакції горіння, теплота яких, крім того, достатня для отримання того чи іншого корисного ефекту.

Горіння часто супроводжується світінням продуктів згоряння і утворенням *полум'я*. Під *полум'ям* розуміють газоподібне середовище (в ряді випадків включає дисперговані конденсовані продукти), в якому відбуваються фізико-хімічні перетворення реагентів. Для газоподібних систем весь процес горіння протікає в *полум'ї*, тому часто поняття «*горіння*» і «*полум'я*» використовують як синоніми. При горінні конденсованих систем частина фізико-хімічних перетворень (нагрівання, плавлення, випаровування, початкове розкладання і взаємодія реагентів) може відбуватися поза *полум'ям* безпосередньо в початковому зразку і на його поверхні. Відомо безполуменеве горіння, коли процес протікає тільки в конденсованій системі практично без газоутворення і диспергування.

Полум'я або частина його, як правило, характеризується видимим випромінюванням, хоча відомі і прозорі пламена. Найбільш високотемпературну частину *полум'я* зазвичай називають основною реакційною зоною, поверхнею *полум'я* або *фронтом полум'я*.

Отже, виходячи з усього сказаного, можна дати наступне означення процесам горіння:

Що таке горіння? (У вузькому сенсі слова)

Горіння — складний фізико-хімічний процес на основі екзотермічних реакцій окиснення-відновлення, який характеризується значною швидкістю перебігу, виділенням великої кількості тепла і світла, масообміном з навколишнім середовищем.

§ 0.2. Історія науки про горіння

Використання вогню почалося в кам'яному віці як практична проблема для первісної людини. За даними археології, люди почали користуватися вогнем для обігріву та приготування їжі 600 тисяч років тому, а навчилися отримувати вогонь — 30 тисяч років тому. Порох був винайдений в Китаї, а також використовувався в Японії більше 3 тисяч років тому. Вогню відводилося значне місце в ранніх міфах і легендах, наприклад, в грецькому міфі про Прометея, що викрав вогонь у богів і віддав його людям.

Перші уявлення щодо природу вогню були сформульовані, мабуть, грецьким філософом Гераклітом, який вважав, що вогонь є одним з основних елементів. З перших теорій, які намагалися пояснити сутність процесу горіння, слід зазначити теорію *флогістону*. Ця теорія зіграла відому роль в розвитку хімії і, зокрема, у вивченні процесу горіння. Вона з'явилася в XVII столітті в зв'язку з розвитком металургії. Згідно цієї теорії, всі речовини, що здатні до горіння, містять особливу речовину — флогістон, яка виділяється при горінні (флогістон — по-грецьки «горючий» — флогістос). Процес горіння з цієї теорії полягає в розкладанні речовини на флогістон і залишок — землю. Вважалося, що в вуглеці, сірці, водні міститься більше флогістону, ніж у металах. Однак ряд явищ, які супроводжують процес горіння, ця помилкова теорія пояснити не могла. Виділити чистий флогістон і вивчити його, зрозуміло, також не вдалося. Тому теорія флогістону з чинника прогресу в розвитку хімії перетворилася на його гальмо. Більшість хіміків того часу дотримувалися теорії флогістону. Англійський вчений Роберт Бойль вважав, що при нагріванні металів «вогненна матерія» з'єднується з металами і перетворює їх на окалину. Оскільки вага окалини більше ваги металу, з якого вона отримана, то, на думку Бойля, флогістон має вагу.

Вперше, теорію флогістону спростував російський вчений М. В. Ломоносов (1711 — 1765 рр.). Він провів велику кількість дослідів з прожарюванням свинцю і олова у відкритих і запаєних посудинах. У цих дослідах проводилося зважування речовини до і після прожарювання. При цьому було показано, що метали при прожаренні з'єднуються з повітрям і збільшуються у вазі. Прожарюючи метал в запаєній посудині, М. В. Ломоносов знайшов, що хоча на металі і утворюється окалина, але загальна вага посудини з металом залишається незмінною. М. В. Ломоносов показав, що флогістон не проникає крізь скло запаєної посудини, а окалина утворюється за рахунок приєднання до металу повітря, що знаходиться в посудині. Своїми дослідями М. В. Ломоносов виявив не тільки сутність процесу горіння, але і встановив основний закон сучасної хімії — закон збереження маси речовини (1756 р.). Пізніше, в 1773 р. А. Лавуазьє повторив досліди

М. В. Ломоносова і показав, що тільки частина повітря з'єднується з металом, причому ця частина містить близько 20% від об'єму повітря, тобто становить частку кисню в повітрі. Серед вчених, які жили і працювали до початку XX століття, найбільший внесок у розвиток науки про горіння внесли П. Бертело, Р. Бунзен, Р. Бекон, А. Лавуазьє, М. В. Ломоносов, В. А. Міхельсон, М. Фарадей, С. Чепмен та інші.

У XX столітті наука про горіння і засновані на ній технології стали швидко розвиватися. У 1926 р. американський інженер Р. Годдард розробив, випробував і отримав патент на перший ракету з рідким паливом. Приблизно в цей же час в СРСР Ф. А. Цандер створив і випробував ракетні двигуни на рідкому паливі. У 1932 р. в Москві С. П. Корольовим була створена група фахівців з вивчення реактивного руху. У серпні 1933 р. була запущена перша радянська рідинна ракета ГИРД-09, а в листопаді 1933 р. — ГВРР-10. Ці роботи були продовжені С. П. Корольовим, В. П. Глушко та іншими вченими вже після війни. В результаті цих робіт СРСР став піонером в освоєнні космосу.

Бурхливими темпами наука про горіння почала розвиватися після Другої світової війни. Основоположний внесок у науку про горіння був внесений академіком М. М. Семеновим, який отримав в 1956 р. Нобелівську премію з хімії за відкриття ланцюгових розгалужених реакцій, що відіграють визначальну роль в процесах горіння і вибуху. М. М. Семенов заснував Інститут хімічної фізики, який протягом багатьох років займає провідне положення в області горіння. Видатним вченим в галузі горіння був учень М. М. Семенова академік Я. Б. Зельдович (тричі Герой Соціалістичної Праці колишнього СРСР). Внесок у науку про горіння

Я. Б. Зельдовича настільки великий, що світова спільнота «The Combustion Institute»¹ заснувала золоту медаль його імені в 1990 р. за досягнення в науці про горіння, яка вручається кожні два роки на Міжнародних симпозиумах спільноти.

На стику хімічної кінетики і науки про горіння плідно працювали К. К. Андрєєв, А. Ф. Беляєв, В. В. Воеводський, А. А. Ковальський, В. Н. Кондратьєв, П. Ф. Похил, Д. А. Франк-Каменецький, Ю. Б. Харитон і багато інших видатних вчених. За кордоном наука про горіння інтенсивно розвивається в США, де склалися великі наукові школи дослідників, очолювані Ф. А. Вільямсом, Т. Карманом, Б. Льюїсом, А. К. Оппенгеймером, М. Саммерфілдом, Г. Ельбі. З європейських вчених в галузі фізики горіння можна відзначити М. Баррера, А. Г. Гейдона, Луїджі де Лука,



Рис. 1. Золота медаль на честь Я.Б. Зельдовича

¹Web-сайт спільноти <https://www.combustioninstitute.org>

Д. В. Сполдінга та інших.

Наука про горіння продовжує розвиватися. В останні роки з'явилися нові напрямки в науці про горіння і технології, засновані на ньому. Це високотемпературний синтез — процес переміщення хвилі хімічної реакції по суміші твердих дисперсних реагентів з утворенням твердих кінцевих продуктів. Дана технологія дозволяє синтезувати нові матеріали і речовини з особливими властивостями. Можна назвати ще цілий ряд технологій, число яких постійно поповнюється, де процеси горіння і вибуху відіграють визначальну роль. Незважаючи на довгу історію, кількісний опис процесів горіння стало розвиватися порівняно недавно. Це пов'язано зі складністю явища, яке включає в себе цілий ряд хімічних реакцій, а також такі аспекти, як плин газу, теплопровідність і дифузійний перенос речовин. В останні роки експериментальна техніка і техніка комп'ютерного моделювання піднялися до такого високого рівня, що багато проблем горіння можуть бути описані кількісно.

§ 0.3. Теорія горіння і проблеми сучасної енергетики

Процеси горіння рідких, твердих і газоподібних палив широко використовуються практично у всіх галузях сучасної техніки і технології. Відзначимо найбільш важливі напрями використання процесів горіння.

- Найбільш важливу роль процеси горіння відіграють в теплоенергетиці. Теплові електростанції використовують енергію горіння вугілля, горючих газів, і рідких вуглеводнів.
- У технології отримання чорних і кольорових металів, скла, кераміки, цементу, та інших необхідних матеріалів також використовується енергія горіння для нагрівання і плавлення відповідних компонентів і сировини.
- Артилерія, стрілецька зброя та інші види озброєнь використовують як джерело енергії вибухові речовини різних класів.
- Велике народногосподарське значення мають вибухові технології, застосовувані для видобутку вугілля та інших корисних копалин, при будівельних роботах (зведення гребель, прокладка тунелів тощо), при руйнуванні крижаних затворів.
- Важливим напрямом у науці про горіння є екологічні аспекти горіння, що отримали великий розвиток останнім часом. До них відносяться технологія спалювання побутових відходів, вивчення механізмів утворення екологічно шкідливих продуктів згоряння (оксиди азоту, сажа, сполуки хлору). Ці дослідження дозволяють знайти умови, за яких концентрація токсичних речовин у викидах мінімальна.
- Одним з найважливіших напрямків науки про горіння є вивчення пожеж (в житлових приміщеннях, лісових масивів тощо) і розробка методів пожежогасіння. Для гасіння пожеж використовуються як

фізичні, так і хімічні способи, які сприяють обриву ланцюгів хімічної реакції горіння.

- Окремо слід відзначити роль процесів горіння в двигунобудуванні, авіації і ракетній техніці. Процеси горіння використовуються для отримання рушійної енергії різних транспортних засобів, починаючи від паровоза і аж до сучасних ракетних двигунів, автомобілів, літаків, суден тощо.

Крім рідинних ракетних двигунів, в яких в якості палива використовуються несиметричний диметилгідразин (гептил) або рідкий водень, а в якості окислювача — азотна кислота або рідкий кисень, отримали розвиток ракетні двигуни на твердому паливі. В якості твердого палива, здатного до самостійного горіння, найчастіше використовується суміш полімерного палива і порошкоподібного окислювача, наприклад, перхлорату амонію. Основним завданням при створенні палива є отримання найбільш високого питомого імпульсу (відношення тяги двигуна до масового секундному витраті палива), що досягається при найбільш високій температурі та найменшій молекулярній масі продуктів згоряння. З цією метою до складу твердих ракетних палив додають порошки легких металів — алюмінію або магнію. Вивчення горіння таких складних систем представляє серйозну задачу в сучасній фізиці горіння.

Характеристики газових сумішей

Гомогенне горіння — це процеси, які протікають в газових сумішах палива та окислювачах в результаті чого також утворюються суміш продуктів згорання. Однак, як і при будь-яких хімічних реакціях, при горінні одні сполуки перетворюються в інші, але при цьому хімічні елементи, з яких вони складаються зберігаються. Так наприклад, в реакції горіння метану атом вуглецю С в молекулі CH_4 перейде в молекулу CO_2 після закінчення горіння. Щоб кількісно описати хімічну трансформацію речовин в хімічних реакціях, нам потрібно дати визначення концентрацій та співвідношення їх між собою.

§ 1.1. Масова та мольна долі

Відносна масова доля компоненти в газовій суміші дається виразом:

$$Y_i = \frac{m_i}{m}, \quad (1.1)$$

де m_i — маса i -ї компоненти в газовій суміші, $m = \sum_i m_i$ — маса суміші.

З означення масової долі випливає:

$$\sum_i Y_i = 1. \quad (1.2)$$

Відносна мольна доля компоненти в газовій суміші дається виразом:

$$X_i = \frac{n_i}{n}, \quad (1.3)$$

де n_i — число молей i -ї компоненти в газовій суміші, $n = \sum_i n_i$ — повне число молей суміші.

З означення мольної долі випливає:

$$\sum_i X_i = 1. \quad (1.4)$$

Введемо означення молярної маси i -ї компоненти суміші як:

$$M_i = \frac{m_i}{n_i}. \quad (1.5)$$

Середня молярна маса суміші M визначається формулою:

$$M = \frac{m}{n}. \quad (1.6)$$

Зв'язок масової та мольної долі можна можна записати через поняття молярної маси:

$$Y_i = \frac{M_i}{M} X_i. \quad (1.7)$$

Середня молярна маса суміші може бути виражена через мольну та масову концентрації як:

$$M = \sum_i M_i X_i = \left(\sum_i \frac{Y_i}{M_i} \right)^{-1}. \quad (1.8)$$

§ 1.2. Масова доля елемента

При горінні молекулярний склад суміші змінюється, тоді як маса елементів зберігається. Позначимо через m_j — масу всіх атомів елемента j , що міститься у всіх молекулах системи. Якщо a_{ij} — кількість атомів елемента j у молекулі i і M_j — молекулярна маса цього атому, маса всіх атомів j в системі:

$$m_j = \sum_i \frac{a_{ij} M_j}{M_i} m_i. \quad (1.9)$$

Масова доля елемента j :

$$Z_j = \frac{m_j}{m}. \quad (1.10)$$

З наведеного вище означення випливає що:

$$\sum_j Z_j = 1. \quad (1.11)$$

§ 1.3. Парціальна густина та парціальна мольна густина

За означенням густина суміші:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1.12)$$

де V — об'єм суміші.

Парціальна густина:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} = \rho Y_i. \quad (1.13)$$

Парціальна мольна густина — число молей в одиниці об'єму дається формулою:

$$[X_i] = \frac{n_i}{V}. \quad (1.14)$$

Молярна густина системи:

$$\frac{n}{V} = \sum_i [X_i]. \quad (1.15)$$

Зв'язок парціальної мольної густини із парціальною густиною:

$$[X_i] = \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{\rho Y_i}{M_i}. \quad (1.16)$$

§ 1.4. Термічне рівняння суміші ідеальних газів

У суміші ідеальних газів молекули i -ї компоненти чинять на навколишні стінки посудини парціальний тиск p_i :

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = [X_i] RT. \quad (1.17)$$

Закон Дальтона стверджує, що для ідеального газу загальний тиск дорівнює сумі парціальних тисків:

$$p = \sum_i p_i \quad (1.18)$$

Це дає можливість записати термічне рівняння стану суміші ідеальних газів:

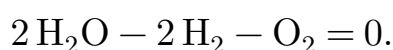
$$p = \frac{\rho RT}{M}. \quad (1.19)$$

Крім того, парціальний тиск можна визначити через повний тиск системи і мольну долю як:

$$p_i = X_i p. \quad (1.20)$$

§ 1.5. Стехіометричні співвідношення

Запис рівняння хімічних реакцій, наприклад рівняння горіння водню $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ можна записати в наступному вигляді:



У найзагальнішому вигляді хімічна реакція може бути записана як

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_S A_S = \sum_{i=1}^S \nu_i A_i = 0 \quad (1.21)$$

де A_i — хімічний символ, ν_i — стехіометричні коефіцієнти ($\nu_i > 0$ для продуктів реакції і $\nu_i < 0$ для вихідних реагентів).

Для реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ отримуємо наступні символи і стехіометричні коефіцієнти:

$$\begin{array}{lll} A_1 = \text{H}_2, & A_2 = \text{O}_2, & A_3 = \text{H}_2\text{O} \\ \nu_1 = -2, & \nu_2 = -1, & \nu_3 = +2. \end{array}$$

Такі записи ґрунтуються на принципі збереження елементного складу (кількості хімічних елементів) під час хімічної реакції.

Стехіометрична суміш

Стехіометрична займиста суміш — суміш, в якій число молей палива і окислювача знаходяться достатній кількості для того, щоб суміш повністю згоріла.

Стехіометрична суміш вимагає, щоб співвідношення кількостей молей палива та окислювача дорівнювала відношенню стехіометричних коефіцієнтів:

$$\left(\frac{n_{\text{Ox}}}{n_{\text{F}}} \right)_{\text{steh}} = \frac{\nu_{\text{Ox}}}{\nu_{\text{F}}}, \quad (1.22)$$

або через масові долі:

$$\left(\frac{Y_{\text{Ox}}}{Y_{\text{F}}} \right)_{\text{steh}} = \frac{\nu_{\text{Ox}} M_{\text{Ox}}}{\nu_{\text{F}} M_{\text{F}}} = \nu, \quad (1.23)$$

де ν — стехіометричний масовий коефіцієнт, який чисельно дорівнює масі окислювача, яку необхідно затратити для спалювання 1 кг палива.

В процесі хімічної реакції одні речовини зникають, інші виникають. Наприклад, швидкість зміни числа молей палива і окислювача пов'язані між собою, як впливає з (1.22), наступним чином:

$$\frac{dn_{\text{Ox}}}{\nu_{\text{Ox}}} = \frac{dn_{\text{F}}}{\nu_{\text{F}}}, \quad (1.24)$$

або через масові долі :

$$\frac{dY_{\text{Ox}}}{\nu_{\text{Ox}} M_{\text{Ox}}} = \frac{dY_{\text{F}}}{\nu_{\text{F}} M_{\text{F}}}. \quad (1.25)$$

§ 1.6.

Коефіцієнт надлишку окислювача

Важливою характеристикою займистої суміші є *коефіцієнтом надлишку окислювача*:

$$\alpha = \frac{Y_{\text{Ox}}/Y_{\text{F}}}{(Y_{\text{Ox}}/Y_{\text{F}})_{\text{steh}}} = \frac{Y_{\text{Ox}}/Y_{\text{F}}}{\nu}. \quad (1.26)$$

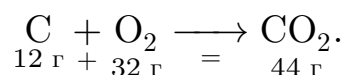
- Якщо $\alpha < 1$, то це означає, що паливо знаходиться в надлишку. Така суміш називається *збагаченою*;
- якщо $\alpha > 1$, то це означає, що окислювач знаходиться в надлишку. Така суміш називається *збідненою*;
- якщо $\alpha = 1$, то така суміш називається *стехіометричною*.

При збідненій або збагаченій сумішах, частина тепла, що виділився при горінні, буде витрачатись на нагрівання зайвого компонента, що призведе до зменшення температури продуктів згоряння.

Проте саме режими $\alpha \neq 1$ найчастіше зустрічаються на практиці. Це викликається або вимогами охолодження камери, або поліпшенням повноти згоряння по пальному при незадовільному перемішуванні компонентів, або, нарешті, необхідністю регулювання температури вихлопних газів.

У англомовній літературі використовується також *коефіцієнт надлишку палива*, який обернений до коефіцієнту надлишку окислювача ($\varphi = 1/\alpha$).

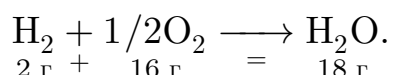
Стехіометричний коефіцієнт $\nu = \left(\frac{Y_{\text{Ox}}}{Y_{\text{F}}}\right)_{\text{steh}}$ може бути обчислений для вуглеводневих палив з наступних міркувань. При повному згорянні вуглецю утворюється діоксид вуглецю згідно реакції:



В цьому процесі на один моль (12 г) вуглецю необхідно затратити моль кисню (32 г), тобто, на один грам вуглецю, необхідно $\frac{32}{12} = \frac{8}{3}$ грама кисню і утворюється $\frac{44}{12} = \frac{11}{3}$ грама діоксиду вуглецю.

Отже, для даної реакції $(Y_{\text{O}_2}/Y_{\text{C}})_{\text{steh}} = 8/3$

При повному згорянні водню утворюється водяна пара за реакцією:



Тобто, для спалювання одного моля водню (2 г) необхідно 1/2 моля кисню (16 г). В перерахунку на 1 г водню, необхідно 8 г кисню, і утворюється 9 г водяної пари.

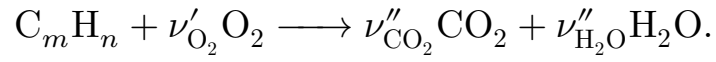
Для даної реакції $(Y_{\text{O}_2}/Y_{\text{H}_2})_{\text{steh}} = 8$.

Контрольні запитання

1. Яка суміш називається стехіометричною?

Задачі

1. Знайдіть стехіометричний коефіцієнт ν для реакції окислення вуглеводневого палива:



Хімічна термодинаміка процесів горіння

Для дослідження процесів горіння суміші реагуючих речовин, необхідно знати термодинамічні параметри системи. Такими параметрами є і термодинамічні властивості компонентів, тобто ентальпія H , ентропія S і теплоємності C_p кожного з компонентів як функції температури і тиску. За допомогою термодинаміки можна визначити кінцеву температуру полум'я і його склад при цій кінцевій температурі.

§ 2.1. Короткий огляд законів термодинаміки

2.1.1 Вихідні положення термодинаміки

Перше вихідне положення термодинаміки — фізичний принцип, який стверджує, що незалежно від початкового стану ізолюваної системи в кінці кінців в ній встановиться *термодинамічна рівновага*, при цьому термодинамічна рівновага транзитивна, тобто якщо система A знаходиться в термодинамічній рівновазі з системою B , а та, у свою чергу, з системою C , то система A знаходиться в рівновазі з C .

A , B і C можна вважати як окремими системами, так і частинами однієї рівноважної системи.

Друге вихідне положення термодинаміки — всіляка рівноважна система характеризується *температурою* — фізичною величиною, яка описує внутрішній стан цієї системи. Дві системи, що знаходяться в тепловій рівновазі, мають однакову температуру.

2.1.2 Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки представляє собою закон збереження енергії для термодинамічних систем.

Кількість теплоти, що надається системі, витрачається на зміну внутрішньої енергії системи і на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2.1)$$

Внутрішня енергія є функцією стану. У циклічному процесі внутрішня енергія не змінюється:

$$\oint dU = 0. \quad (2.2)$$

Подальший аналіз буде обмежений тільки випадком роботи стиснення (інші види роботи розглядатися не будуть). Перший закон термодинаміки дає наступні співвідношення:

$$dU = \delta Q - pdV, \quad (2.3)$$

або

$$dU = Q \text{ при } V = \text{const}. \quad (2.4)$$

Таким чином, зміна внутрішньої енергії U дорівнює кількості теплоти, що передається системі при постійному об'ємі.

Дуже часто хімічні процеси протікають при постійному тиску. Тому зручно ввести функцію стану, що називається *ентальпією* H , у вигляді

$$H = U + pV, \quad (2.5)$$

або

$$dH = dU + pdV + Vdp.$$

Підстановка останнього виразу в (2.3) призводить до наступних співвідношеннях:

$$dH = \delta Q + Vdp, \quad (2.6)$$

або

$$dH = \delta Q \text{ при } p = \text{const}. \quad (2.7)$$

В задачах теорії горіння необхідно знати залежність ентальпії від температури. Цю залежність можна отримати, якщо згадати означення теплоємності при постійному тиску:

$$C_p = \frac{dH}{dT}, \quad (2.8)$$

звідки,

$$H(T) = H(T_{\text{ref}}) + \int C_p dT, \quad (2.9)$$

де T_{ref} – стандартна температура (див далі розділ 2.2).

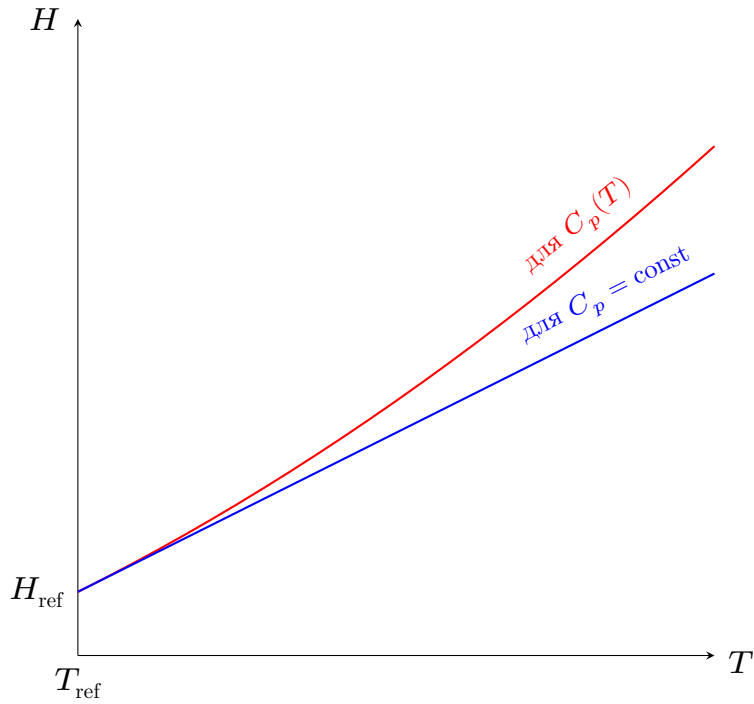


Рис. 2.1. Залежність ентальпії від температури

Для моделі ідеального ця залежність є лінійною (рис. 2.1), оскільки теплоємність в такій моделі не залежить від температури. Однак, для точних розрахунків зручно використовувати емпіричну залежність молярної теплоємності від температури у вигляді [1, Part 2]:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2}, \quad (2.10)$$

де емпіричні параметри a , b та c для відповідних газів можна знайти в таблиці [1, Part 2, Table 2.2].

2.1.3 Другий закон термодинаміки

Друге закон термодинаміки — фізичний принцип, накладає обмеження на напрям процесів, які можуть відбуватися в термодинамічних системах.

Термодинамічний процес називається оборотним, якщо система може повернутися в початковий стан без зміни стану навколишнього її середовища. Для таких процесів необхідно і достатньо, щоб система перебувала в локальній рівновазі (прикладами є процеси випаровування і конденсації). У разі необоротних процесів систему можна повернути в початковий стан тільки за рахунок зміни стану навколишнього середовища (наприклад, у процесах горіння).

Оскільки кількість теплоти Q , що передана системі, залежить від шляху теплопередачі, величина Q не є параметром стану. Однак існує

екстенсивний параметр стану — ентропія S , яка має такі властивості:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{об}}}{T} \text{ та } dS > \frac{\delta Q_{\text{необ}}}{T} \quad (2.11)$$

Тут індекс «об» означає оборотний процес, а індекс «необ» — необоротний процес. Ці співвідношення дають формулювання другого закону термодинаміки. Для закритих, термічно ізольованих систем ($\delta Q = 0$) отримуємо:

$$(dS)_{\text{об}} = 0 \text{ та } (dS)_{\text{необ}} > 0. \quad (2.12)$$

Зміну ентропії в оборотному процесі можна отримати:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{об}}}{T}. \quad (2.13)$$

2.1.4 Третій закон термодинаміки

Третій закон термодинаміки (теорема Нернста) — фізичний принцип, що визначає поведінку ентропії при наближенні температури до абсолютного нуля.

Оскільки на основі другого закону термодинаміки ентропію можна визначити тільки з точністю до довільної адитивної константи (тобто, визначається не сама ентропія, а лише її зміна (2.13)), третій закон термодинаміки може бути використаний для точного визначення ентропії. При цьому ентропію рівноважної системи при абсолютному нулі температури вважають рівною нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (2.14)$$

§ 2.2. Основи термохімічних розрахунків

Зміни внутрішньої енергії а також зміни ентальпії у відповідності до (2.7) можуть бути виміряні в бомбових калориметрах (рис. 2.2)¹. Ці калориметри являють собою замкнутий резервуар постійного об'єму. Хімічна сполука зміщується з киснем і потім спалюється, зазвичай при високому тиску, щоб гарантувати протікання реакції до кінця. Бомба для калориметричного спалювання поміщається у водяну баню, термічно ізольовану від навколишнього середовища. Якщо в результаті реакції у водяну баню передано кількість теплоти ΔQ , то можна визначити зміну внутрішньої енергії dU (за допомогою калібрування електричним нагріванням). Однак при цьому вимірюються тільки зміни внутрішньої енергії (і ентальпії), але не її абсолютне значення.

¹Принцип роботи калориметра продемонстровано на відео <https://www.youtube.com/watch?v=nJ0H29SGcCk>

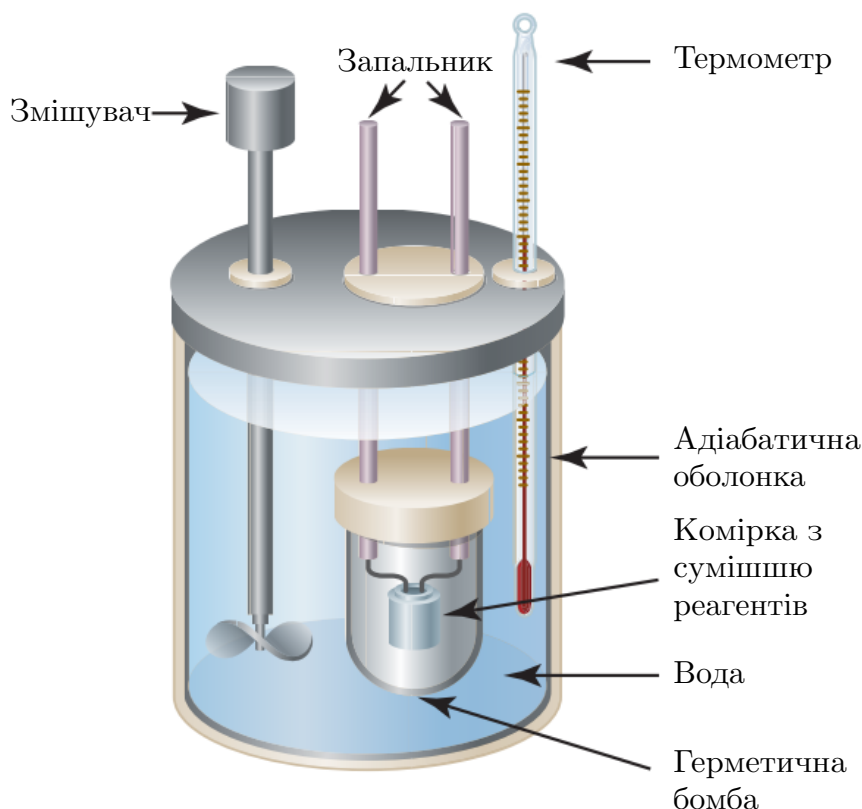


Рис. 2.2. Бомбовий калориметр

В хімічній термодинаміці прийнято наступний запис стану хімічної сполуки:



що означає 3 моля молекулярного водню H_2 в газоподібному стані (символ «g» — означає «газ») при тиску 1 бар і температурі 100°C .

Зміна внутрішньої енергії та ентальпії в ході хімічної реакції (енергії реакції і ентальпії реакції, відповідно) дається сумою внутрішніх енергій і ентальпій, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_i \quad (2.16)$$

$$\Delta_r U = \sum_i \nu_i U_i. \quad (2.17)$$

Незважаючи на те що абсолютні значення H і U таким шляхом визначити не можна, по співвідношенню (2.16) можна знайти ентальпію будь-якого компонента по відношенню ентальпії елементів в атомному стані. Можна вважати, що елементи в атомному стані мають нульову ентальпію, хоча прийнято визначати стандартний стан з нульовою ентальпією для кожного індивідуального елемента, як стан при температурі $T_{\text{ref}} = 298,15 \text{ K}$ і тиску $p = 1 \text{ бар}$.

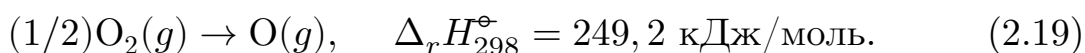
Таке визначення необхідно для кожного хімічного елемента, оскільки один елемент не може бути в результаті хімічної реакції перетворений в

іншій. Використовуючи умову, сформульовану вище, абсолютні значення ентальпій для будь-якої хімічної сполуки можна ввести наступним чином: стандартна ентальпія $\Delta_f H_{298}^\circ$ утворення сполуки є ентальпією $\Delta_r H_{298}^\circ$ реакції його утворення з елементів в стандартному стані — при температурі $T_{\text{ref}} = 298,15 \text{ K}$ і тиску $p = 1 \text{ бар}$ (Тиск в 1 бар позначається верхнім індексом «°», а стандартна ентальпія (чи інша величина) в розрахунку на один моль речовини, позначається верхнім індексом «°»).

Отже, з урахуванням поняття ентальпії формування, формулу (2.16) можна переписати у вигляді:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i \quad (2.18)$$

Наведемо наступний приклад:



Із визначення стандартної ентальпії утворення випливає, що ентальпія формування дорівнює $\Delta_f H_{298}^\circ = 249,2 \text{ кДж/моль}$. Зазвичай розглядають стандартну ентальпію одного моля речовини, тобто у нашому випадку — ентальпію одного моля атомів кисню.

Як правило, пряме утворення сполуки з елементів неможливе, але оскільки ентальпія є функцією стану, її можна визначити непрямим шляхом. Відповідний метод був запропонований Гессом, і його зручно продемонструвати на прикладі утворення етилену (C_2H_4). Етилен не дуже ефективно утворюється з атомів вуглецю і водню, проте достатньо просто знайти теплоту реакцій горіння графіту, водню і етилену. Підсумовуючи три рівняння реакцій цих елементів і додавши ентальпії утворення, отримаємо стандартну ентальпію утворення етилену ($\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, g) = 52,1 \text{ кДж/моль}$) з рівняння (2.18):

№	Реакція	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль
1	$2 \text{ C(графіт)} + 2 \text{ O}_2(g) = 2 \text{ CO}_2(g)$	−787,4
2	$2 \text{ H}_2(g) + \text{O}_2(g) = 2 \text{ H}_2\text{O}(l)$	−571,5
3	$2 \text{ CO}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(l) = \text{C}_2\text{H}_4(g) + 3 \text{ O}_2(g)$	+1411,0
1 + 2 + 3	$2 \text{ C(графіт)} + 2 \text{ H}_2(g) = 2 \text{ C}_2\text{H}_4(g)$	−52,1

Символи в круглих дужках позначають агрегатний стан речовини. Ентальпії цих агрегатних станів відрізняються на величину теплоти випаровування. Значення стандартних ентальпій утворення сполук можна знайти в фізико-хімічних довідниках, а також в літературі, наприклад [3, 1].

Для визначення ентальпії реакції, яка проводиться при температурі T , що відрізняється від T_{ref} , можна скористатись формулою:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_{\text{ref}}}^\circ + \int_{T_{\text{ref}}}^T \Delta C_p dT. \quad (2.20)$$

Графічно, залежність ентальпії хімічної реакції від температури показано на рис. 2.3.

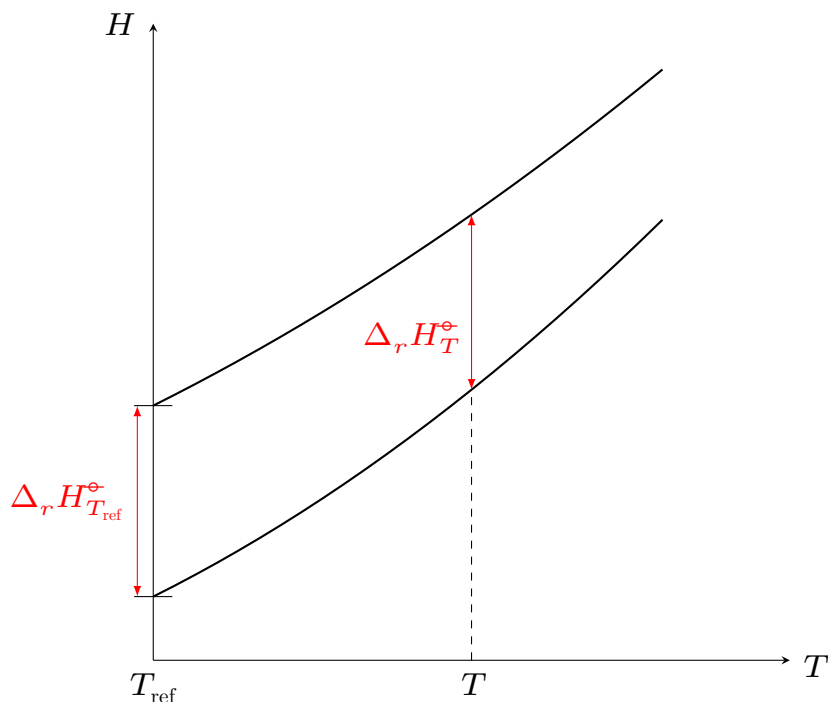


Рис. 2.3. Залежність ентальпії хімічної реакції від температури

Як і у випадку внутрішньої енергії та ентальпії, стандартна ентропія S° — це ентропія при стандартному тиску. Ентропії реакції $\Delta_r S$ визначаються також, як і ентальпії реакції:

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_i. \quad (2.21)$$

Для температурної залежності ентропії отримуємо:

$$S_T^\circ = S_{T_{\text{ref}}}^\circ + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.22)$$

Табульовані значення S_{298}° наведено [3, 1], що дає можливість визначити ентальпії та ентропії реакцій.

§ 2.3. Термодинамічні характеристики газових сумішей

При зміні зовнішніх умов, в яких перебувають газові суміші відбувається перерозподіл теплової енергії між поступальними, обертальними і

коливальними рухами (ступенями свободи) молекул, також можуть зникати окремі ступені свободи молекул, що призводить до зміни теплоємності газу. Також, в хімічно активній газовій суміші між її окремими компонентами відбуваються хімічні реакції, що призводить до зміни хімічного складу суміші, що також супроводжується зовнішніми тепловими ефектами.

Зміна хімічного складу суміші і розподіл теплової енергії при зміні зовнішніх умов можуть відбуватися по-різному. У загальному випадку швидкість зміни складу не дорівнює швидкості зміни зовнішніх умов. Якщо зовнішні умови стабілізувалися, то через деякий час («час релаксації») хімічний склад і розподіл теплової енергії також перестануть змінюватися. Настає стан рівноваги. В окремому випадку дуже повільної зміни зовнішніх умов або дуже великій швидкості хімічних перетворень, рівновага може мати місце не тільки в кінцевому, але і в проміжних станах системи. Саме такі рівноважні процеси розглядаються за допомогою хімічної термодинаміки.

Надалі ми будемо розрізняти термодинамічну рівновагу (термодинамічні ступені свободи), коли хімічний склад суміші при зміні зовнішніх умов постійний, а рівноважним є тільки розподіл теплової енергії за видами руху молекул, та хімічну рівновагу (хімічні ступеня свободи), коли рівноважним є також склад суміші.

Газові суміші можна розділити на *рівноважні*, *квазірівноважні* і *нерівноважні*. До перших відносяться такі суміші, між компонентами яких хімічна перетворення завершилися. Прикладом таких сумішей можуть бути $O_2 + N_2$, $CO_2 + O_2 + N_2$.

Квазірівноважні екзотермічні суміші, строго кажучи, відносяться до хімічно нерівноважних. Але швидкість реакції в них мала, і помітити її неможливо. Однак при загальній або місцевій зміні зовнішніх умов (наприклад, при місцевому підігріві) відбувається різке зростання швидкості реакції, і в результаті вся розглянута суміш за короткий час прореагує. Отримана нова суміш продуктів реакції знаходитиметься вже в стані рівноваги.

Прикладом квазірівноважних сумішей при нормальній температурі можуть бути суміші $H_2 + O_2$, $CO + O_2$ тощо. Іноді ці суміші називають *займистими* або *вибуховими*. У порівнянні з рівноважними вони мають ряд особливостей і характеризуються додатковими параметрами.

2.3.1 Питомі та парціальні термодинамічні величини

Питомими називаються величини віднесені до одиниці маси речовини.

Питома ентальпія h зв'язана з питомою внутрішньою енергією u суміші як:

$$h = u + pv, \quad (2.23)$$

де $v = \frac{1}{\rho}$ — питомий об'єм суміші, зокрема, для ідеального газу:

$$h = u + \frac{RT}{M}. \quad (2.24)$$

Парціальна питома ентальпія h_i та парціальна питома внутрішня енергія u_i i -ї компоненти газової суміші зв'язані з відповідними питомими величинами як:

$$h = \sum_i Y_i h_i, \quad u = \sum_i Y_i u_i, \quad (2.25)$$

і для ідеального газу маємо співвідношення:

$$h_i = u_i + \frac{RT}{M_i}. \quad (2.26)$$

Температурна залежність питомої парціальної ентальпії має вигляд:

$$h_i = h_{i,\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p_i} dT, \quad (2.27)$$

де c_{p_i} — питома теплоємність i -ї компоненти.

Питома теплоємність суміші:

$$c_p = \sum_i Y_i c_{p_i}. \quad (2.28)$$

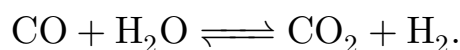
Також поряд з питомою іноді зручно користуватись молярною ентальпією (ентальпією одиниці моля речовини). Зв'язок молярних і питомих величин дається формулами:

$$H_i = M_i h_i, \quad C_{p_i} = M_i c_{p_i}. \quad (2.29)$$

§ 2.4. Рівновага в газових сумішах

Хімічні реакції не протікають до повного зникнення вихідних речовин (реагентів), а зупиняються при досягненні певного стану хімічної рівноваги, при якому в суміші існують як реагенти, так і продукти реакції. З практичної точки зору важливо знати, при яких умовах настає хімічна рівновага і яким буде склад цієї суміші.

Розглянемо реакцію водяного газу:



У цій реакції при зіткненні молекули монооксиду вуглецю з молекулою водяної пари, атом кисню відривається від молекули пари і приєднується

до молекули монооксиду вуглецю, утворюючи молекулу вуглекислоти (диоксиду вуглецю). По мірі протікання реакції кількість вихідних речовин зменшуються, отже, зіткнень між молекулами вихідних речовин відбувається все менше і швидкість реакції зменшується. Але з іншого боку, збільшується кількість отриманої вуглекислоти і водню, збільшується кількість зіткнень молекул цих речовин і посилюється утворення вихідних речовин – монооксиду вуглецю і водяної пари, так як один атом кисню знову передається від молекули вуглекислоти молекулі водню. Таким чином, будь-яка хімічна реакція оборотна і може протікати в обох напрямках, на це вказують подвійні стрілки « \rightleftharpoons » в рівнянні хімічної реакції. З макроскопічної точки зору в системі настає стан хімічної рівноваги, при якому концентрація як реагентів, так і продуктів реакції вже не змінюється, однак, зрозуміло що на мікроскопічному рівні реакції протікають як в одному, так і в іншому напрямках неперервно.

Що стосується горіння, то на перший погляд здається, що ці реакції протікають лише в одному напрямку, однак це не вірно. Для реакцій горіння рівновага сильно зсунута в бік продуктів реакції, тому вони видаються необоротними. Однак при деяких фізичних умовах рівновага реакцій горіння настає при значному вмісті в суміші вихідних речовин, тобто палива і окислювача. Тому в залежності від умов протікання процесу горіння в реакцію може вступити більша або менша частка вихідних речовин. Для повного використання хімічної енергії палива необхідно реакції горіння доводити практично до кінця. В умовах промислового спалювання палива рівновага досягається рідко зважаючи на малий час, який відводиться для протікання реакцій горіння. Проте напрям зміни рівноваги і положення рівноваги мають велике значення.

Для вирішення подібних завдань необхідно характеризувати рівновагу і знайти параметри, від яких вона залежить.

§ 2.5. Критерії рівноваги термодинамічної системи

Основна термодинамічна нерівність, являє собою комбінацію першого та другого законів термодинаміки і має вигляд:

$$dU + pdV - TdS \leq 0 \quad (2.30)$$

Стану рівноваги відповідає знак « $=$ » в (2.30):

$$dU + pdV - TdS = 0, \quad (2.31)$$

або

$$(dU)_{V,S} = 0. \quad (2.32)$$

Це співвідношення незручно використовувати на практиці, оскільки

умови $S = \text{const}$ важко досягти через те, що ентропію не можна безпосередньо виміряти.

Для того щоб сформулювати зручний критерій рівноваги, необхідно ввести нові термодинамічні параметри стану, які є комбінаціями параметрів стану. Якщо в співвідношенні (2.31) доданок TdS замінити на $TdS = d(TS) - SdT$, то після очевидних перетворень отримуємо:

$$d(U - TS) + pdV + SdT = 0,$$

і ввівши нову змінну $A = U - TS$, яка називається вільною енергією, або функцією Гельмгольца, перепишемо дане співвідношення у вигляді:

$$(dA)_{V,T} = 0. \quad (2.33)$$

Аналогічним чином можна ввести ще один зручний параметр стану за допомогою наступного перетворення:

$$d(U - TS + pV) + pdV + SdT = 0,$$

вільна ентальпія (або функція Гіббса), що дорівнює

$$G = A + pV = H - TS, \quad (2.34)$$

дає можливість зручної формулювання умови хімічного рівноваги:

$$(dG)_{V,P} = 0. \quad (2.35)$$

2.5.1 Хімічний потенціал

Розглянемо таке поняття, як *хімічний потенціал*. Хімічний потенціал μ_i i -го компонента в суміші визначається як часткова похідна від вільної ентальпії G (або енергії) по числу молей цього компонента при постійних значеннях числа молей всіх інших компонентів системи і параметрів стану:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{V,P,n_j}. \quad (2.36)$$

Якщо суміш складається з одного компонента, то хімічний потенціал є мольною долею енергій Гіббса:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{V,P} = \bar{G}. \quad (2.37)$$

Отримаємо вираз для хімічного потенціалу компонента i в газовій суміші. При $T = \text{const}$ вираз для енергії Гіббса:

$$d(G)_T = Vdp. \quad (2.38)$$

Проінтегруємо останній вираз з використанням рівняння стану ідеального газу ($pV = nRT$):

$$G(V, P) = G^\circ(T) + \int_{p_0}^p V dp = G^\circ(T) + nRT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (2.39)$$

Диференціюючи за кількістю молей, отримуємо:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (2.40)$$

Хімічний потенціал суміші ідеальних газів (див. виведення в [1, Розділ 5]):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_0}. \quad (2.41)$$

Узагальнюючи тепер повний диференціал енергії Гіббса для індивідуального компонента:

$$dG = V dp - S dT,$$

на суміш ідеальних газів і використовуючи визначення хімічного потенціалу для ідеального газу, отримуємо:

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.42)$$

2.5.2 Напрямок протікання хімічної реакції

Розглянемо хімічну реакцію (1.21) в газовій суміші і введемо змінну глибини протікання реакції (хімічну змінну) ξ за допомогою співвідношення $dn_i = \nu_i d\xi$.

Можна записати вираз для похідної G по хімічній змінній для умов $T = \text{const}, p = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,p} &= \sum_i \mu_i \nu_i = \Delta_r \bar{G} = \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Знак цієї величини вказує напрямок протікання хімічної реакції. Якщо:

- $\Delta_r \bar{G} < 0$ — реакція протікає в напрямку від реагентів до продуктів реакції;
- $\Delta_r \bar{G} > 0$ — реакція протікає в напрямку від продуктів реакції до реагентів (рис. 2.4);
- $\Delta_r \bar{G} = 0$ — стан хімічної рівноваги реагентів і продуктів реакції.

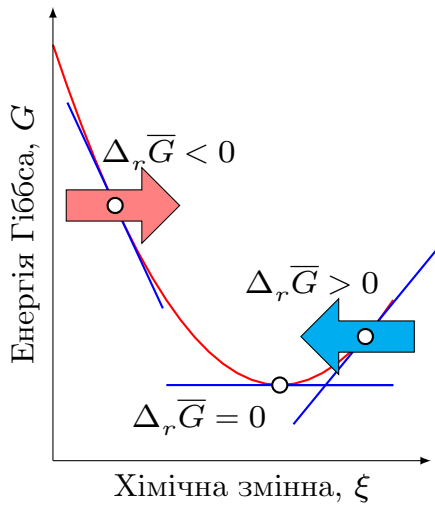


Рис. 2.4. Схематична залежність $\Delta_r \bar{G}$ від ξ .

В стані хімічної рівноваги співвідношення (2.43) приводить до наступного рівняння:

$$RT \ln Q = -\Delta_r G^\ominus.$$

В цьому випадку величина Q називається константою рівноваги хімічної реакції і позначається як K_p .

Оскільки, для ідеального газу

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \sum_i \nu_i \bar{G}^\circ = \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus, \quad (2.44)$$

де введено означення $\Delta_r G^\ominus$ — стандартної енергії Гіббса хімічної реакції:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \bar{G}^\circ. \quad (2.45)$$

Константа рівноваги приймає вигляд:

$$K_p = \exp \left(\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} \right) = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i}. \quad (2.46)$$

Оскільки парціальний тиск p_i компоненти i в суміші ідеальних газів можна представити у вигляді:

$$p_i = X_i p,$$

то (2.46), можна представити у вигляді:

$$K_p = \prod_i \left(\frac{X_i}{X_0} \right)^{\nu_i} p^{\sum \nu_i}.$$

Можна ввести позначення:

$$K_X = \prod_i \left(\frac{X_i}{X_0} \right)^{\nu_i}. \quad (2.47)$$

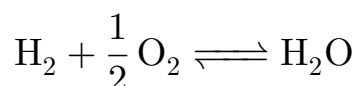
Використовуючи величину K_p (або K_X) можна визначати рівноважний склад реагуючих газів. Приклад обчислення рівноважних складів газів в процесах горіння можна знайти в [8, §4.8].

2.5.3 Термічна дисоціація молекул та константа рівноваги

Розкладання складних речовин на прості під впливом високої температури називається *термічною дисоціацією*. Зворотній напрямок процесу супроводжується рекомбінацією молекул.

Дисоціація – реакція протилежного напрямку до реакції горіння і тому вона вимагає затрати енергії ззовні і йде з поглинанням теплоти, тобто є ендотермічною. Енергія ця витрачається на розрив зв'язків і на надання кінетичної енергії частинкам, що утворюються. Дисоціація кінцевих продуктів згоряння вказує на неповноту реакції, на неповноту виділення теплоти і, отже, призводить до зниження ККД в камерах згоряння.

Ступенем дисоціації α називається відношення продисоційованих молекул речовини до загального числа молекул. Наприклад, горіння водню виражається формулою:

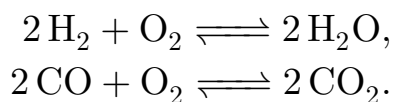


З формули видно, що при повному згорянні 1 моля водню в $\frac{1}{2}$ молях кисню виходить 1 моль водяного пару. Але внаслідок дисоціації не відбувається повного окислення, і при ступені дисоціації, що дорівнює α , до моменту рівноваги в суміші буде не 1 моль водяної пари, а тільки $(1 - \alpha)$ молей, проте в суміші залишаться продукти дисоціації – водень і кисень, причому кількість речовини водню буде вдвічі більше, ніж кисню, тому що при розкладанні однієї молекули водяної пари виходить одна молекула водню і половина молекули кисню. Отже, в суміші буде α моль водню і $\frac{1}{2}\alpha$ моль кисню. За цими даними можна визначити склад дисоційованих продуктів згоряння. За ступенем дисоціації можна визначити склад суміші реагентів в момент рівноваги, а так як константа рівноваги також дозволяє визначити цей склад, то обидві ці величини повинні бути пов'язані між собою.

Розглянемо основні види реакцій, які зустрічаються в процесах горіння.

1. Реакції, що протікають зі зменшенням кількості речовини.

До таких реакцій належать реакції горіння водню і монооксиду вуглецю:



Розглянемо реакцію горіння водню. Нехай, при певній температурі реакції, для якої відома константа рівноваги K_p до моменту рівноваги не прореагувала деяка частина, наприклад α , від 1 молю суміші, тоді в продуктах згоряння замість 2 моль водяної пари буде лише $2(1 - \alpha)$ молей, але замість 2α молей пару залишаться в суміші непрореагованими 2α молей водню і α молей кисню. Таким чином, склад продуктів згоряння до моменту рівноваги буде наступний:

Водяного пару	$2(1 - \alpha)$ молей
Водню	2α молей
Кисню	α молей
<hr/>	
Всього	$(2 + \alpha)$ молей

Використовуючи формулу (??) для газових сумішей, знаходимо парціальні тиски компонентів суміші:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha},$$

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{2\alpha}{2 + \alpha},$$

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{\alpha}{2 + \alpha}.$$

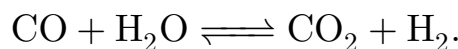
Константу рівноваги знайдемо за формулою (2.46):

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = p \frac{\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}.$$

Це рівняння дає залежність між константою рівноваги і ступенем дисоціації. Так як константа рівноваги для певної температури має конкретне значення, то ступінь дисоціації визначається тиском, при якому відбувається дисоціація. Так, з аналізу рівняння видно, що при $T = \text{const}$ і при підвищенні тиску ступінь дисоціації зменшується, тобто повнота горіння збільшується, збільшується кількість водяної пари, а кількість водню і кисню зменшується; в цьому випадку говорять, що рівновага зсувається вправо.

2. Реакції, що протікають без зміни кількості речовини.

До таких реакцій належить реакція водяного газу:



Якщо ступінь дисоціації дорівнює α , то до моменту рівноваги в суміші буде не по 1 молю CO_2 і H_2 , а лише по $(1 - \alpha)$ молей, однак залишається по α молей CO і H_2O , які не могли прореагувати внаслідок дисоціації. Отже, склад суміші і парціальні тиски компонентів до моменту рівноваги будуть наступні:

CO_2	$(1 - \alpha)$ молей
H_2	$(1 - \alpha)$ молей
CO	α молей
H_2O	α молей
<hr/>	
Всього	2 моля.

Константа рівноваги дорівнює:

$$K_p = K_c = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2}.$$

З останньої формули видно, що ступінь дисоціації в реакціях цього виду не залежить від тиску. Дослідження залежностей між константою рівноваги і ступенем дисоціації приводить до висновку, що константа рівноваги представляє набагато зручнішу розрахункову величину, ніж ступінь дисоціації, тому за основу розрахунку складу продуктів згоряння приймають саме константу рівноваги і для неї даються таблиці значень в залежності від температур для різних реакцій.

2.5.4 Вплив температури на хімічну рівновагу

Константа рівноваги хімічної реакції суттєво залежить від температури, при зміні стан рівноваги може зміститись як в сторону реагентів, так і в сторону продуктів реакції. в'яснимо, як впливає температура на стан хімічної рівноваги суміші, для цього знайдемо залежність константи рівноваги від температури.

Диференціюючи рівняння (2.46) за температурою отримаємо:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_f G^\circ/T)}{dT}.$$

Якщо згадати рівняння Гіббса-Гельмгольца $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$, яке в випадку хімічних реакцій при постійному тиску приймає вигляд:

$$\frac{\partial(\Delta_r G^\circ/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}. \quad (2.48)$$

Після нескладних математичних перетворень, отримуємо рівняння:

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}. \quad (2.49)$$

Якщо нам відома константа рівноваги K_{p1} при температурі T_1 , то з (2.49) можна знайти K_{p2} при іншій температурі T_2 . Якщо припустити, що $\Delta_r H^\circ$ слабо залежить від температури, то:

$$\ln K_{p2} - \ln K_{p1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2.50)$$

Зрозуміло, що стан рівноваги залежить від знаку $\Delta_r H^\circ$, тобто від того який характер хімічної реакції, ендотермічний, чи екзотермічний. Так,

неважко здогадатись, що для екзотермічних реакцій константа рівноваги при підвищенні температури зменшується, тобто рівновага зміщується в бік реагентів, для ендотермічних реакцій навпаки. Така поведінка константи хімічної рівноваги є частковим випадком більш загального принципу термодинаміки – [принципу Ле Шательє-Брауна](#), який стверджує, що *якщо систему вивести з стану стійкої рівноваги (змінюючи будь-який з параметрів, такий як температуру, тиск, концентрацію, тощо), то в системі відбудуться процеси, спрямовані на компенсацію зовнішнього впливу*.

§ 2.6.

Адіабатична температура горіння

Розглянемо процес горіння в адіабатично замкненому хімічному реакторі, в якому тиск підтримується постійним $p = \text{const}$ (рис. 2.5).

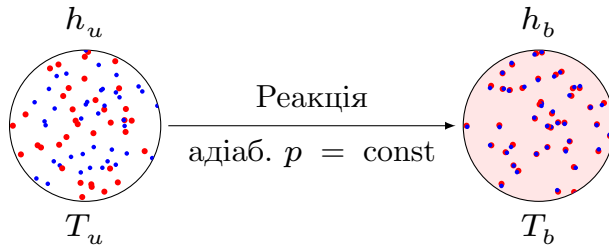


Рис. 2.5. Принцип роботи адіабатичної калориметричної бомби постійного тиску

В такому випадку, як це впливає з першого начала термодинаміки, ентальпія реагуючої суміші (індекс u) дорівнює ентальпії продуктів згорання (індекс b):

$$h_u(T_u) = h_b(T_b^{\text{ad}}), \quad (2.51)$$

при цьому температура полум'я буде дорівнювати значенню T_b^{ad} , яка називається *адіабатичною температурою горіння*.

Використовуючи формулу (2.25), можемо записати рівність:

$$\sum_i Y_{i,u} h_{i,u} = \sum_i Y_{i,b} h_{i,b}, \quad (2.52)$$

і використовуючи температурну залежність ентальпії (2.27), останню формулу перепишемо у вигляді:

$$\sum_i (Y_{i,u} - Y_{i,b}) h_{i,\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_b^{\text{ad}}} c_{p,b}(T) dT - \int_{T_{\text{ref}}}^{T_u} c_{p,u}(T) dT. \quad (2.53)$$

Розпишемо більш детально ліву частину останньої формули. Використовуючи формулу (1.25), отримуємо вираз для різниці масових долей:

$$Y_{i,u} - Y_{i,b} = (Y_{F,u} - Y_{F,b}) \frac{\nu_i M_i}{\nu_F M_F}, \quad (2.54)$$

а тому

$$\sum_i (Y_{i,u} - Y_{i,b}) h_{i,\text{ref}} = \frac{Y_{F,u} - Y_{F,b}}{\nu_F M_F} \sum_i \nu_i M_i h_{i,\text{ref}}. \quad (2.55)$$

В останній формулі можна побачити величину:

$$Q = - \sum_i \nu_i M_i h_{i,\text{ref}} = - \sum_i \nu_i H_{i,\text{ref}}, \quad (2.56)$$

яка є тепловим ефектом хімічної реакції (енергією, що виділяється при згорянні одного моля палива).

Для простоти, покладемо початкову температуру вихідної суміші $T_u = T_{\text{ref}}$ і вважатимемо, що теплоємність суміші продуктів згорання $c_{p,b} = \text{const}$. Ілюстрація наведених припущень подана на рис. 2.6. За таких припущень, права частина формули (2.53) прийме вигляд $c_{p,b}(T_b^{\text{ad}} - T_{\text{ref}})$, а вираз для адіабатичної температури матиме вигляд:

$$T_b^{\text{ad}} = T_u + \frac{(Y_{F,u} - Y_{F,b})Q}{-\nu_F M_F c_{p,b}}. \quad (2.57)$$

Другий доданок в (2.57) є додатною величиною, оскільки $\nu_F < 0$, а тому, зрозуміло що $T_b^{\text{ad}} > T_u$. Якщо вихідна суміш була збіднена, то максимально можливий розігрів можна отримати, поклавши в (2.57) $Y_{F,b} = 0$, тоді воно набуде вигляду:

$$T_{b,\text{max}}^{\text{ad}} = T_u + \frac{Y_{F,u}Q}{-\nu_F M_F c_{p,b}}. \quad (2.58)$$

Співвідношення (2.57), що зв'язує температуру реагуючої суміші з витратою палива і його теплотворною здатністю, носить наближений характер, оскільки при абстрагуванні від кінетики процесу необхідно ставити наближене, усереднене по всьому температурному інтервалу значення теплоємності. Розглянутий наближений розрахунок температури горіння призводить до її завищеного значення, оскільки не враховує характеру хімічної рівноваги при високій температурі і, зокрема, дисоціацію молекул води, вуглекислого газу та інших основних продуктів горіння на більш прості сполуки, яка йде з витратою значної кількості тепла. Тому дійсна температура продуктів згорання T_b завжди менше адіабатичної температури (рис. 2.7).

Так, при горінні в кисні вуглеводневих або інших висококалорійних палив температура горіння виявляється досить високою, і розрахунок за наближеною формулою (2.57) призводить до більших помилок. Проілюструємо це прикладом. Припустимо, що хімічна реакція горіння протікає повністю і продуктами реакції є пари води H_2O , вуглекислий газ CO_2 або при нестачі кисню окис вуглецю CO . Будемо вважати для оцінки, що

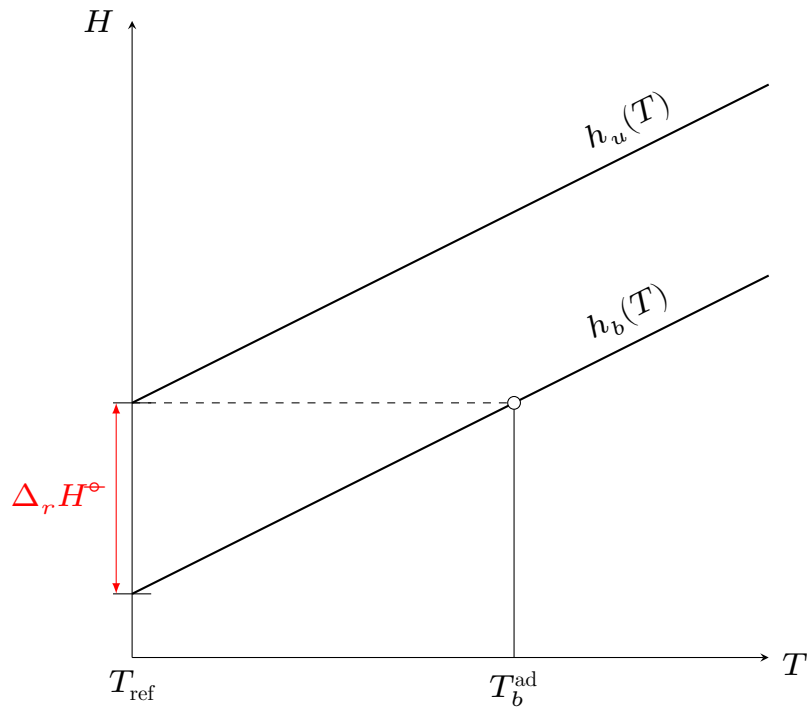


Рис. 2.6. До розрахунку адіабатичної температури горіння

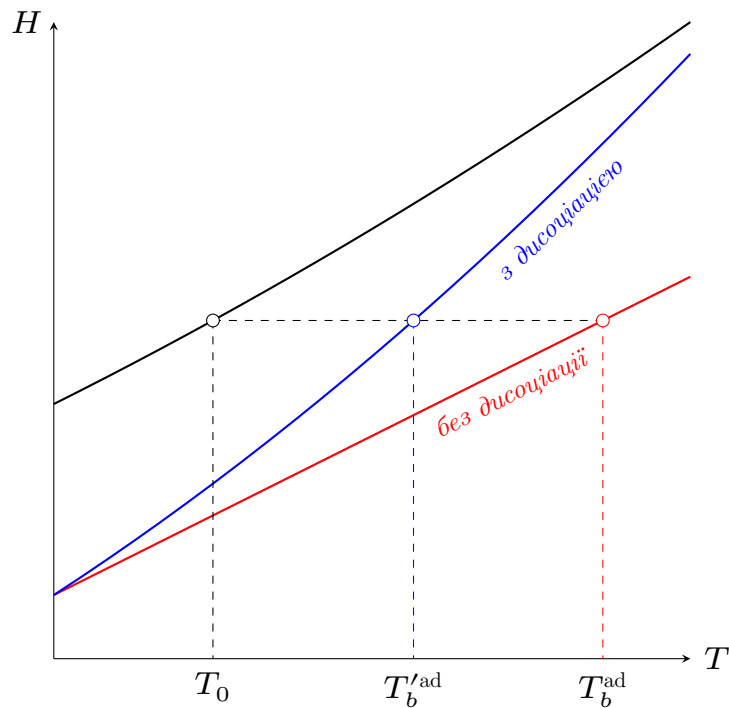


Рис. 2.7. Вплив дисоціації на адіабатичну температуру горіння

теплоємності цих газів постійні і рівні теплоємності їх при початковій температурі суміші, наближено оцінимо їх значення як $c_p = \frac{7}{2}R$ для CO і H_2 і $c_p = 4R$ для H_2O і CO_2 . Для стехіометричної воднево-кисневої горючої суміші (гримучого газу) отримаємо температуру горіння 7250 градусів. Для випадку повного згоряння твердого вуглецю в кисні ($\text{C}(s) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$)

отримаємо температуру горіння ще більше, а саме 11750 К. Температури такого ж порядку виходять і для інших вуглеводневих палив. Наведені тут високі температури горіння відносяться до плазмового стану речовини, вони не реалізуються в дійсності; температури горіння кисневих сумішей лежать в межах 3000 – 4000 К. Основною причиною такої відмінності є те, що при температурах понад 3000 К стає дуже істотною дисоціація продуктів горіння з витратою енергії.

Для врахування процесів дисоціації потрібно спільно розв'язувати рівняння хімічної термодинаміки. Практично розрахунок можна проводити наступним чином. Поставивши собі за деяким значенням T_b , по вихідному складу реагуючої суміші з рівнянь рівноваги і збереження числа атомів визначають її рівноважний склад, що відповідає обраному значенням T_b , а потім підраховують повну ентальпію системи. Такий розрахунок проводиться для декількох температур, так що можна побудувати криву залежності ентальпії продуктів горіння від T_b . Те значення температури T_b , при якому ентальпія продуктів горіння дорівнює початковій, і є шукана адіабатична температура згоряння.

Практичне проведення розрахунку термодинамічної складу зазвичай доводиться виконувати на комп'ютері – аналітичний розв'язок складної нелінійної системи рівнянь вдається отримати лише в разі найпростіших хімічних перетворень. При цьому важливо правильно побудувати обчислювальний ітераційний процес, оскільки серед великої кількості присутніх в системі сполук далеко не всі грають однакову роль.

Методи точного розрахунку адіабатичної температури, які враховують елементний склад системи, наведені в [14, §9.4], [8, §4.9], [6]. На основі цих методів реалізовані комп'ютерні програми. Одна з них представлена на сайті <http://elearning.cerfacs.fr>.

Контрольні запитання

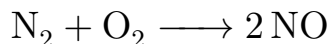
1. Що називають стандартною ентальпією формування сполуки?
2. Що називають ентальпією хімічної реакції? Наведіть формулу для її розрахунку.
3. Які реакції називаються екзотермічними (ендотермічними)?
4. Як можна розрахувати на основі експериментальних даних стандартну ентальпію формування сполуки?
5. Як розрахувати ентальпію хімічної реакції, що протікає в умовах, які відрізняються від стандартних?
6. Що називають ентропією хімічної реакції?
7. Чому ентальпія утворення зменшується від метану до бутану, а вільна енергія утворення збільшується?
8. Що називають стандартною енергією Гіббса хімічної реакції?
9. Який критерій напрямку протікання хімічної реакції?
10. Що таке константа рівноваги хімічної реакції?

Задачі

1. Визначити тепловий ефект горіння бензойної кислоти

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 7 \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 7 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}.$$
2. Визначити теплоту утворення **бутану** C_4H_{10} з молекулярного водню і сажі (твердий вуглець).
3. Яка молекула більш стійка: CH_4 (**метан**) чи C_2H_2 (**ацетилен**)?
4. Визначте теплоту утворення рідкої води з елементів, використовуючи енергії хімічних зв'язків і теплоту конденсації.
5. Визначте тепловий ефект наступних реакцій:
 - (а) $\text{C}_2\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 - (б) $\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - (в) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
6. Обчислити роботу, кількість теплоти, зміни ентальпії, внутрішньої енергії, вільної енергії Гельмгольца та вільної енергії Гіббса для ізотермічного стиснення 1 моль ідеального газу від тиску 5 МПа до тиску 10 МПа при температурі 500°C.
7. Оцінити зміну вільної енергії Гіббса для реакції розпаду **озону**. Чи буде ця реакція протікати самовільно?
8. Визначити зміну енергії Гіббса для реакції при стандартних умовах:

$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}).$$
9. Обчислити константу рівноваги для реакції $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ при температурах 298°C та 1000°C.
10. Константа рівноваги для реакції:



при температурі 2673°C дорівнює 0.0035. Який відсоток NO буде при цій температурі, якщо початкова суміш є повітрям?

11. Припускаючи, що ацетилен згоряє зі стехіометричною кількістю повітря, обчислити максимальну температуру, яка досягається, якщо процес протікає адіабатично і якщо реагуючі речовини попередньо були нагріті до 200°C.

Хімічна кінетика процесів горіння

Якщо припустити, що хімічні реакції в процесах горіння протікають досить швидко в порівнянні з іншими процесами, такими як дифузія, теплопровідність, термодинаміка дозволяє описати систему локально. Однак в більшості випадків хімічні реакції протікають за часи, порівнянні з характерним часом процесів молекулярного переносу. Тому необхідна інформація про швидкості хімічних реакцій, тобто інформація, яку надає хімічна кінетика. Таким чином, необхідно обговорити основні закони хімічної кінетики, які ґрунтуються на макроскопічних спостереженнях, ці макроскопічні закони швидкостей хімічних реакцій є наслідком мікроскопічних явищ, пов'язаних із зіткненнями між молекулами і атомами.

§ 3.1.

Швидкість хімічної реакції

Розглянемо формулу хімічної реакції у вигляді (1.21):

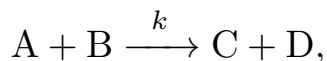
$$\sum_{i=1}^S \nu_i A_i = 0$$

Швидкість хімічної реакції — це кількість речовини, що вступає в реакцію, або утворюється в результаті реакції за одиницю часу в одиниці об'єму.

$$u_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}, \quad (3.1)$$

де $[A]_i$ — концентрація A_i -ї речовини, моль \cdot м⁻³,
 ν_i — стехіометричний коефіцієнт i -ї речовини (для продуктів $\nu_i > 0$, для реагентів $\nu_i < 0$).

Швидкість реакції залежить від числа зіткнень між молекулами, тобто при нормальних умовах пропорційна добутку концентрацій реагентів. Якщо реакція йде по механізму:



то емпіричний закон для швидкості хімічної реакції, можна записати у вигляді:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^{\beta_1}[B]^{\beta_2}, \quad (3.2)$$

знак «—» — вказує на те, що концентрація компонента A зменшується з часом, β_1, β_2 — порядки реакції по відношенню до компонентів A та B , відповідно, k — константа швидкості реакції. Сума всіх показників степеней — є сумарний порядок реакції:

$$\beta = \sum_{i=1}^n \beta_i$$

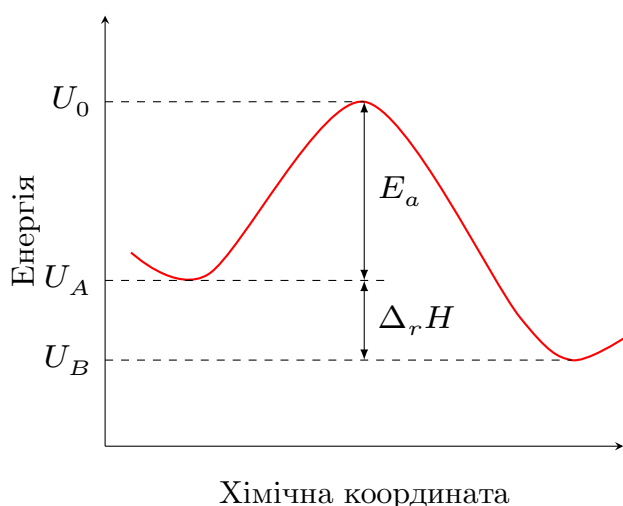


Рис. 3.1. Пояснення фізичного смислу енергії активації

Окремі молекули можуть вступати в реакцію один з одним при зіткненні. Однак далеко не всі зіткнення призводять до реакції. В дійсності лише незначна частина всіх зіткнень супроводжується реакцією між молекулами. Це пояснюється тим, що при реакції відбувається перегрупування атомів, що належать молекулам, які зіштовхуються. Для наочності припустимо, що реакція полягає в переході одного атома з однієї молекули (A) в іншу (B). Потенціальна енергія цього атома залежить від його розташування відносно обох молекул. Схематично хід

цієї енергії як функції від хімічної координати представляється кривою, зображеною на рис. 3.1. Основна властивість цієї кривої це те, що вона має два мінімуми, що відповідають положенням атома в одній та іншій молекулах. Ці два положення розділені бар'єром.

Хімічна реакція може відбутись тільки у тому випадку, якщо в атом який має перейти з однієї молекули в іншу, має енергію, достатньою для переходу через бар'єр. В більшості молекул цей атом має енергію, що дорівнює або близька до відповідного мінімуму. Тому молекула може вступити в реакцію (з переходом $A \longrightarrow B$) лише, якщо вона має надлишковою енергією, рівну $U_0 - U_A$ (див. рис. 3.1). Згідно з розподілом Максвелла-Больцмана, в реакцію можуть вступити лише незначна

кількість молекул, а саме ті молекули, які знаходяться в високоенергетичному «хвості» розподілу частинок за енергіями. Відношення числа таких молекул в газі до числа молекул, що не мають цю енергію, дорівнює відношенню больцманівських множників:

$$\frac{e^{-\frac{U_0}{RT}}}{e^{-\frac{U_A}{RT}}} = e^{-\frac{U_0 - U_A}{RT}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Енергія $U_0 - U_A = E_a$ називається енергією активації даної реакції. Таким чином, число молекул, здатних вступити в реакцію, а тим самим і константа швидкості реакції, пропорційна активаційному множнику:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (3.3)$$

де R — універсальна газова стала, типове значення енергії активації реакції $E_a \sim 10^4 \dots 10^5$ Дж/моль, тому швидкість реакції може зростати в 10^9 разів при зміні температури в 2 рази. Передекспонент A характеризує повне число зіткнень молекул при даній середній швидкості теплового руху, він слабо залежить від температури в порівнянні з експонентою. Формула (3.3) називається *законом Арреніуса*.

Необхідність молекулам мати досить велику енергію є основною причиною малої реакційної ефективності зіткнень. При цьому важливо, щоб необхідна надлишкова енергія була сконцентрована в молекулі на певних атомах або групах атомів; ця обставина теж відіграє певну роль у встановленні швидкості реакції. Для реакцій за участю складних молекул грає роль ще й геометричний фактор: треба, щоб при зіткненні молекули зустрілися саме своїми реакційно-здатними частинами.

На основі молекулярно-кінетичної теорії у випадку подвійних зіткнень молекул, що реагують (бімолекулярні реакції) предекспоненціальний множник $A \sim \sqrt{T}$.

Різниця $U_A - U_B = \Delta_r H$ на рис. 3.1 відповідає різниці внутрішніх енергій молекул А і В, тобто теплоті реакції, що виділяється при екзотермічній реакції $A \longrightarrow B$. Ця різниця не має прямого відношення до висоти потенціального бар'єру, тобто немає прямого зв'язку між теплотою реакції і її енергією активації. Але існує певний зв'язок між різницею енергій активації прямої і зворотної реакцій і теплотою реакції. Як видно з рисунка, енергії активації реакцій $A \longrightarrow B$ і $B \longrightarrow A$ даються величинами $U_0 - U_A$ та $U_0 - U_B$, їх різниця збігається з теплотою реакції:

$$(U_0 - U_B) - (U_0 - U_A) = U_A - U_B = \Delta_r H.$$

§ 3.2.

Механізми хімічних реакцій

Більшість реакцій є складними — являють собою набір простих реакцій (елементарних стадій хімічного перетворення). Елементарна стадія на

молекулярному рівні протікає точно у відповідності з рівнянням (3.2), при цьому сумарний порядок реакції дорівнює числу молекул які приймають в ній участь. Цей порядок називається *молекулярністю хімічної реакції*.

В дійсності, можливі лише три типи молекулярності хімічної реакції. *Мономолекулярні реакції* описують дисоціацію молекул:

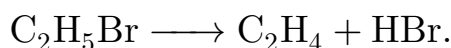


Кінетичне рівняння в цьому випадку записується у вигляді:

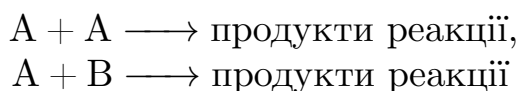
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A],$$

тобто, такі реакції підпорядковуються закону першого порядку по концентрації. Якщо початкова концентрація подвоюється, то і швидкість реакції також подвоюється.

Прикладом таких реакцій є реакція розпаду бромистого етилу:



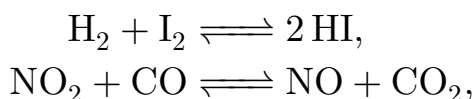
Бімолекулярні реакції належать до найбільш поширеного типу реакцій. Вони протікають відповідно до наступних рівнянь:



і є результатом парних зіткнень між молекулами. Кінетичні рівняння в цьому випадку записується відповідно, у вигляді:

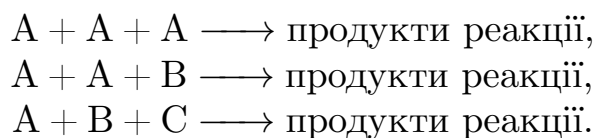
$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k[A]^2, \\ -\frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]. \end{aligned}$$

Прикладом елементарної бімолекулярної реакції є реакції:



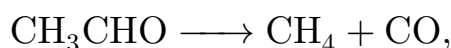
які є бімолекулярними в обох напрямках.

Насамкінець, *тримолекулярні реакції* — реакції, в які вступають три молекули. Тримолекулярні реакції представляють рідкий випадок, це пов'язано з тим, що їх здійснення вимагає одночасного зіткнення трьох молекул, а такі зіткнення відбуваються набагато рідше парних зіткнень, однак, їх ймовірність зростає, при збільшенні тиску. Тримолекулярні реакції протікають відповідно до наступних рівнянь:



Переважає більшість хімічних реакцій є складними, тобто вони протікають за допомогою цілого ряду простих реакцій — елементарних стадій хімічного перетворення, в якому беруть участь вихідні, кінцеві і проміжні продукти. Для складної реакції закон (3.2) справедливий для кожної елементарної стадії. Однак іноді систему багатьох рівнянь можна наближено, в обмеженій області параметрів замінити стехіометричним брутто-рівнянням типу (1.21), а сумарну швидкість реакції у вигляді закону діючих мас (3.2). Насправді вираз (3.2) для складних реакцій є не законом, а зручним виразом для швидкості хімічної реакції у випадку, коли ніхто не знає детальний молекулярний механізм складного хімічного перетворення. Тому порядок брутто-реакції часто буває і дробовим, що позбавлене безпосереднього фізичного сенсу.

Прикладом такої реакції може бути реакція розкладу ацетальдегіда, брутто формула якої виглядає як:

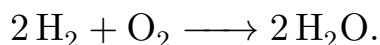


швидкість якої підкоряється закону:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}.$$

Константу швидкості реакції k , яка в цьому випадку, як правило, сильно залежить від температури, також апроксимують законом Арреніуса (3.3), вводячи тим самим ефективну енергію активації. В теорії горіння такі припущення загальноновживані, так як для більшості горючих сумішей детальна кінетика хімічного перетворення невідома. Крім того, часто врахування брутто-рівняння, спрощує подальші розрахунки і виявляється достатнім для виявлення основних властивостей процесу.

Складною є також реакція горіння водню



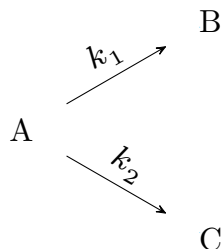
Детальні дослідження показують, що молекула води не утворюється в результаті одного зіткнення між цими трьома молекулами. При горінні водню утворюється багато реакційноздатних проміжних компонентів, таких як $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ і $\text{OH}\cdot$. Утворення великої кількості реакційноздатних радикалів в ході реакцій є характерною особливістю протікання ланцюгових реакцій.

3.2.1 Основні механізми хімічних реакцій

Для здійснення складних реакцій необхідні різнотипні елементарні акти. Розрізняють такі механізми складних реакцій: паралельні, послідовні, пов'язані, ланцюгові.

Паралельні реакції

1. Паралельні реакції першого порядку:



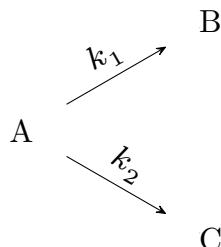
Кінетичні рівняння для цієї реакції мають вигляд:

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A], \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A], \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[A]. \end{cases}$$

Розв'язками цієї системи є закони зміни концентрацій:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}, \\ [B] &= \frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}), \\ [C] &= \frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}). \end{aligned}$$

2. Паралельні реакції першого та другого порядку:



Кінетичні рівняння для цієї реакції мають вигляд:

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]^2, \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A], \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[A]^2. \end{cases}$$

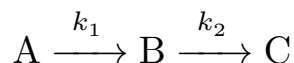
Розв'язком цієї системи є закони зміни концентрацій:

$$[A] = \frac{k_1[A]_0}{e^{k_1 t}(k_1 + k_2[A]_0) - k_2[A]_0}.$$

В граничному випадку, коли $k_2[A]_0 \ll k_1$ з останнього рівняння випливає, що $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$, тобто, реакція веде себе як реакція першого порядку.

Послідовні реакції

Розглянемо послідовні реакції першого порядку:



Кінетичні рівняння для цієї реакції мають вигляд:

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \\ -\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]. \end{cases}$$

Розв'язком цієї системи є закони зміни концентрацій (з початковими умовами $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$, $[C] = 0$):

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}, \quad (3.4)$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}), \quad (3.5)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right). \quad (3.6)$$

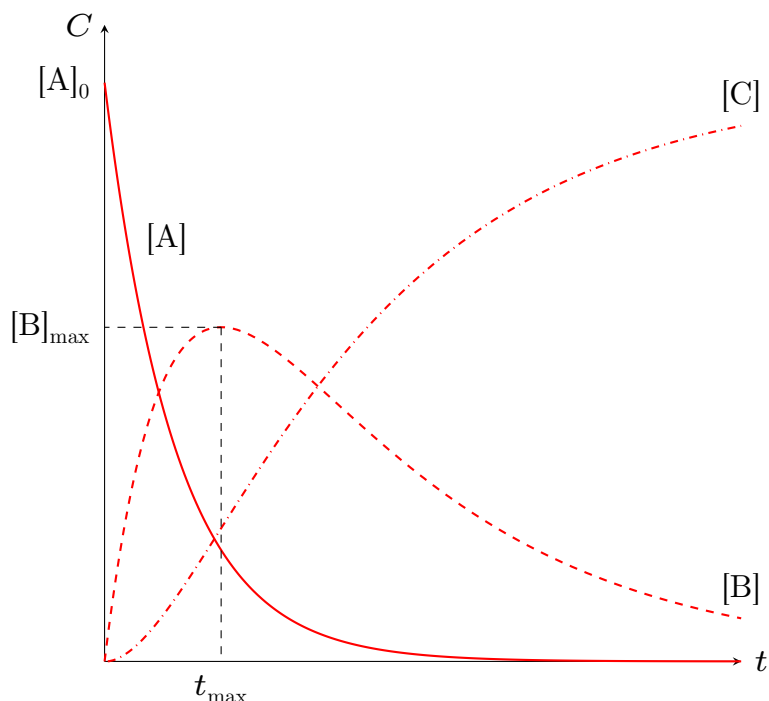


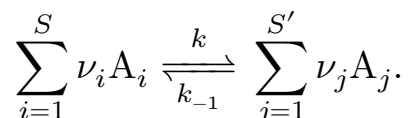
Рис. 3.2. Залежності концентрацій від часу (рівняння (3.4) – (3.6)).

При $k_1 \gg k_2$ вся вихідна речовина А може перетворитися в проміжний продукт В, перш ніж почнеться друга реакція, тому швидкість всієї реакції визначається другою стадією.

При $k_1 \ll k_2$ концентрація проміжного продукту мала, оскільки він не встигає накопичуватися; ця стадія визначає швидкість реакції в цілому, а тому, швидкість визначається самою повільною стадією (*лімітуючою стадією*).

§ 3.3. Хімічна рівновага з точки зору кінетики

Будь-яка елементарна хімічна реакція є оборотною, тобто поряд з прямою реакцією з константою швидкості k може відбуватися і зворотна з константою k_{-1} :



У випадку рівності швидкостей прямої і зворотної реакцій система знаходиться в стані динамічної рівноваги. Рівноважні концентрації реагентів і продуктів реакції задовольняють співвідношенню (термодинамічний закон діючих мас):

$$k \prod_{i=1}^S [A]_i^{\nu_i} = k_{-1} \prod_{j=1}^{S'} [A]_j^{\nu_j},$$

звідки

$$K_c(T) = \frac{k}{k_{-1}} = \frac{\prod_{j=1}^{S'} [A]_j^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^S [A]_i^{\nu_i}}. \quad (3.7)$$

Це рівняння отримане з хімічної кінетики. Нескладно зрозуміти, що це рівняння аналогічне до рівняння (2.47), отриманого з термодинамічних уявлень.

Константа рівноваги хімічної реакції K залежить від температури і молекулярних констант компонентів реакції (маси, моменту інерції, частоти коливань). Змінюючи температуру досить повільно, можна змістити рівновагу — змінити рівноважний склад суміші. Константи рівноваги обчислені з високою точністю на основі спектроскопічних і термохімічних вимірювань. При рівновазі складних реакцій кожна з елементарних реакцій також знаходиться в стані динамічної рівноваги (принцип детальної рівноваги). Закон діючих мас може бути виражений також через інші константи рівноваги, пов'язані з парціальними тисками або рівноважними молярними і масовими концентраціями.

Всі елементарні реакції є оборотними. Поняття «необоротна реакція» вживається у випадку, якщо вона розглядається в умовах, коли рівновагу сильно зміщено у бік продуктів реакції і початковий стан знаходиться далеко від рівноваги. У цьому випадку перехід до рівноваги зовні сприймається

як однонаправлений процес перетворення вихідних речовин в продукти реакції.

Розглянемо випадок оборотної реакції, в якій пряма і зворотна реакції мають перший порядок:



Кінетичні рівняння для цієї реакції мають вигляд:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A] - k_{-1}[B], \quad (3.9)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k_{-1}[B]. \quad (3.10)$$

Додаючи ці рівняння:

$$[A] + [B] = \text{const} = [A]_0 + [B]_0,$$

де $[A]_0$ та $[B]_0$ — початкові концентрації компонентів.

В стані рівноваги $\frac{d[A]}{dt} = 0$, звідки випливає, що рівноважна концентрація компонента $[A]_{\text{eq}}$ дорівнює:

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k + k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0), \quad (3.11)$$

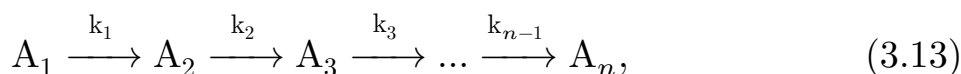
а розв'язком диференціального рівняння є:

$$[A] - [A]_0 = ([A] - [A]_{\text{eq}}) e^{-(k+k_{-1})t}, \quad (3.12)$$

характерний час встановлення рівноваги $\tau = (k + k_{-1})^{-1}$.

Для опису кінетики складних реакцій використовується закон діючих мас для кожної елементарної реакції, а також принцип незалежності елементарних стадій: швидкість утворення або витрачання якої-небудь речовини можна представити сумою вкладів різних елементарних реакцій (тобто протікання однієї елементарної реакції не впливає на кінетику протікання інших).

Застосування даного принципу і закону діючих мас при розрахунку кінетичної кривої призводить в загальному випадку до системи нелінійних диференціальних рівнянь. У часткових випадках можна отримати аналітичний розв'язок такої системи. Приклад: ланцюг необоротних реакцій першого порядку:



кінетика яких описується системою диференціальних рівнянь

$$\frac{d[A]_1}{dt} = -k_1[A_1],$$

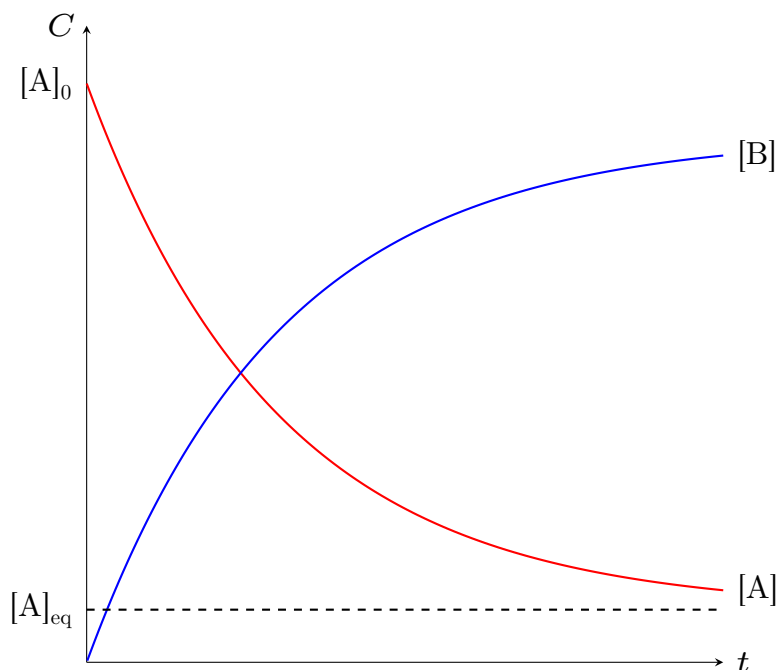


Рис. 3.3. Залежності концентрацій від часу для оборотної реакції (рівняння (3.12)).

$$\frac{d[A]_2}{dt} = k_1[A]_1 - k_2[A]_2,$$

...

$$\frac{d[A]_n}{dt} = k_{n-1}[A]_{n-1}.$$

Систему кінетичних рівнянь можна спростити, якщо концентрації активних проміжних речовин (іонів, радикалів) вважати наближено постійними. У цьому випадку диференціальні рівняння приймають вигляд алгебраїчних співвідношень, які дозволяють понизити загальний порядок системи. Такий метод розв'язку кінетичних рівнянь називається *метод квазістаціонарних концентрацій*. Цей метод достатньо точно описує реагуючу суміш, оскільки в результаті реакцій утворюється реакційно здатності проміжні речовини (*інтермедіанти*), які швидко реагують з молекулами реагентів і один з одним, в результаті в системі встановлюється динамічна рівновага між швидкістю утворення активних частинок і швидкістю їх загибелі, а концентрація активних частинок $R\cdot$ стає квазістаціонарною $d[R\cdot]/dt \approx 0$.

У роботах М. М. Семенова по ланцюговому самозайманню, квазістаціонарними вважались концентрації не всіх активних речовин, а тільки найбільш активних, концентрація яких була значно меншою за інші. У результаті складна реакція може бути описана простою кінетичною залежністю з ефективною константою швидкості реакції і ефективним порядком реакції. При цьому швидкість всієї реакції визначається найповільнішою —

лімітуючою стадією.

§ 3.4. Ланцюгові реакції. Ланцюгове займання

В основі великого числа реакцій горіння лежить *ланцюговий механізм* (ланцюгове самозаймання), який призводить до залежності швидкості реакції від концентрації активних центрів (атомів, радикалів), що утворюються в ході реакції. Прикладом служать реакції окислення водню, вуглеводнів.

Вперше термін «Ланцюгова реакція» був запропонований німецьким хіміком і фізиком Максом Боденштейном¹, який в 1913 році виявив, що в деяких фотохімічних реакціях поглинання одного фотона призводить до взаємодії сотень тисяч молекул вихідних речовин. Як вже було сказано, теорія ланцюгових реакцій та їх зв'язок з процесами горіння було встановлено М. М. Семеновим, за що він отримав в 1956 р. Нобелівську премію з хімії. Основні його роботи по теорії ланцюгових реакцій [23, 21, 22] узагальнені в монографії «Цепные реакции» [24].

3.4.1 Закономірності ланцюгових реакцій на прикладі горіння водню

Швидкість вибухових реакцій змінюється дуже різко (стрибком) при досягненні критичного значення температури, яке залежить від умов експерименту. При фіксованій температурі стрибкоподібна зміна швидкості реакції може відбутися при зміні тиску. На рис. 3.4 показана область параметрів стану суміші $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, для якої характерний вибухоподібний режим протікання реакції. Якщо значення параметрів стану суміші правіше кривої, то відбувається займання і вибух після закінчення періоду індукції t_i , протягом якого концентрація практично постійна.

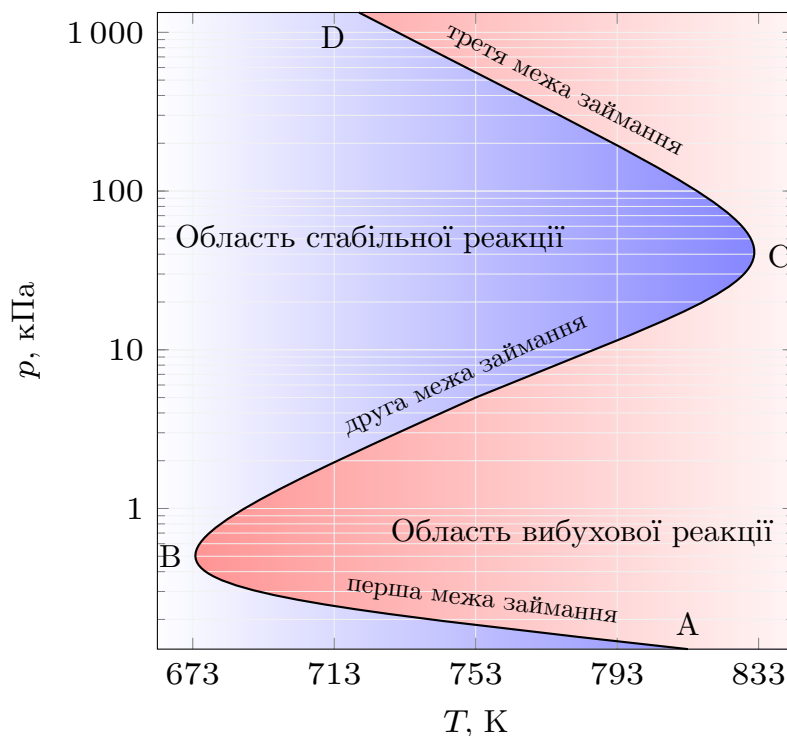


Рис. 3.4. Вид межі вибухового режиму протікання реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2$

¹Макс Боденштейн — німецький хімік і фізик, відомий своїми роботами в галузі хімічної кінетики.

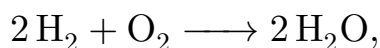
Ознаки ланцюгових реакцій:

- Реакція прискорюється в присутності ініціаторів, причому розпад однієї молекули ініціатора призводить до перетворення декількох молекул реагуючих речовин.
- Реакція ініціюється при дії світла або іонізуючого випромінювання.
- Реакція гальмується інгібіторами, а швидкість витрати інгібітору набагато менше швидкості неінгібірованої реакції.

Ланцюгові реакції можна розділити на характерні стадії:

1. реакції зародження ланцюга;
2. реакції розгалуження ланцюга;
3. реакції розповсюдження ланцюга;
4. реакції обриву ланцюга.

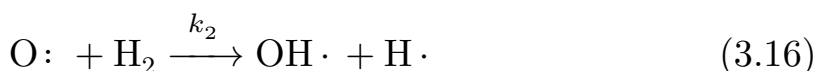
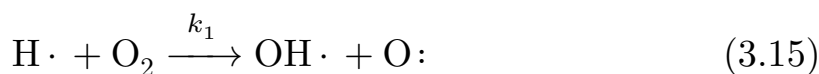
Розглянемо найбільш вивчену реакцію горіння водню:



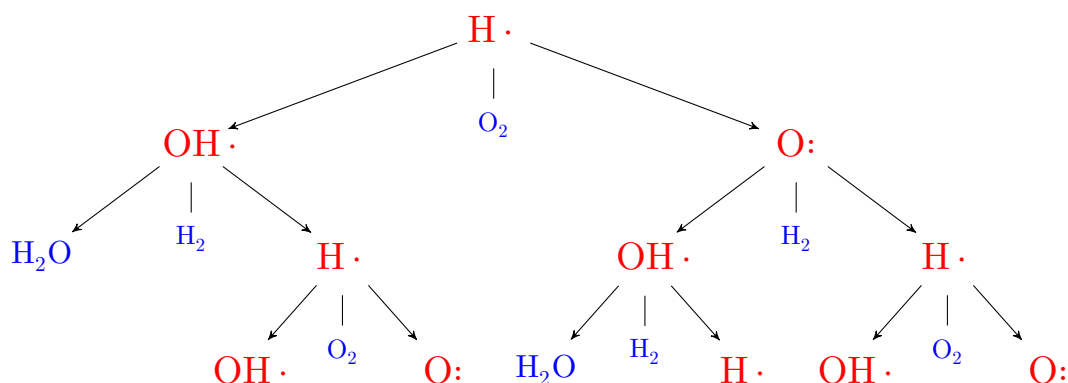
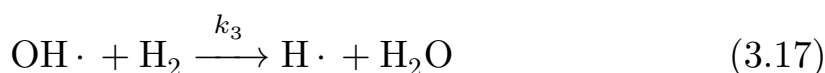
1. реакції зародження ланцюга



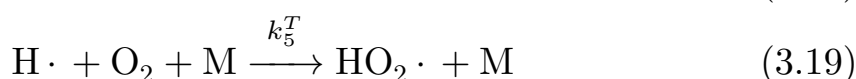
2. реакції розгалуження ланцюга



3. реакції розповсюдження ланцюга



4. реакції обриву ланцюга



Енергія активації (3.15) реакції істотно вище ніж у інших стадій, тому ця стадія є лімітуючою і визначає сумарну швидкість процесу. Атоми водню $H\cdot$ є основними активними центрами, що ведуть реакцію.

Реакція (3.18) є реакцію адгезії атомарного водню до стінки. Реакції (3.19) є результатом потрійних зіткнень з великим тілом (пилинкою), або стінкою посудини.

Запишемо кінетичні рівняння для цих процесів для проміжних продуктів реакції:

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} = & k - k_1[H][O_2] + k_2[O][H_2] + k_3[OH][H_2] - \\ & - k_4^T[H] - k_5^T[H][O_2][M], \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[H][O_2] - k_2[O][H_2], \quad (3.21)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_1[H][O_2] + k_2[O][H_2] - k_3[OH][H_2]. \quad (3.22)$$

Використовуючи метод квазістаціонарних станів М. М. Семенова (розділ 3.3) для інтермедіантів реакції ($\frac{d[H]}{dt} \approx 0$, $\frac{d[O]}{dt} \approx 0$, $\frac{d[OH]}{dt} \approx 0$), і використовуючи рівняння (3.20) — (3.22), можемо виразити концентрацію $[H]$:

$$[H] = \frac{k}{k_4^T + k_5^T[O_2][M] - 2k_1[O_2]}. \quad (3.23)$$

Проаналізуємо дане рівняння і пояснимо фазову діаграму, зображену на рис. 3.4. У випадку низьких тисків, зіткнення молекул зі стінкою посудини переважає над реакційними зіткненнями молекул, які б призводили до розгалудження ланцюгу, тобто:

$$k_4^T \gg k_1[O_2],$$

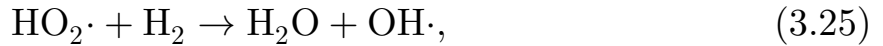
метод квазістаціонарних станів в цьому випадку знаходиться в межах застосування і ми матимемо стабільну реакцію (див. рис. 3.4). При підвищенні тиску метод стаціонарних станів перестав працювати $k_4^T = k_1[O_2]$, і ми переходимо в область вибухової реакції. Ділянка AB на рис. 3.4 називається *першою межею займання*.

При високих тисках потрійні зіткнення між молекулами і домішками, або стінкою домінують над реакціями розгалудження ланцюга:

$$k_5^T[O_2][M] > 2k_1[O_2], \quad (3.24)$$

і знову ж метод квазістаціонарних станів знаходиться в межах застосування, тому ми знову знаходимося в області стабільної реакції (область вище ділянки BC на рис. 3.4 — *друга межа займання*).

Знову ж при підвищенні тиску можна перейти ділянку CD — *третю межу займання*, яка пояснюється слабоактивні радикали $\text{HO}_2\cdot$ можуть вступати в реакцію з H_2 за схемою:



що знову призводить до розгалудження ланцюгів, а отже, до вибуху.

3.4.2 Аналіз закономірностей ланцюгових реакцій

Рівняння (3.20) — (3.22) можна формалізувати у вигляді:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + fn - gn = W_0 + \varphi n, \quad (3.26)$$

де n — концентрація активних центрів, W_0 — швидкість зародження ланцюгів, f та g — константи швидкості розгалудження та обриву ланцюгів, відповідно, які залежать від тиску та температури.

Константа g слабше залежить від температури, ніж f , оскільки для обриву ланцюга не потрібний розрив зв'язку (енергія активації дорівнює нулю). Тому при підвищенні температури $\varphi = (f - g)$ змінює знак. Як наслідок:

- при низьких температурах $\varphi < 0$, тому, розв'язок рівняння (3.26) має вигляд:

$$n \rightarrow \frac{W_0}{-\varphi}$$

$$\frac{dn}{dt} \rightarrow 0$$

- умова $\varphi = 0$ визначає критичні значення T і p (цей стан нестійкий);
- при $\varphi > 0$ швидкість утворення і концентрація активних центрів неперервно зростають.
- при низькому тиску $\varphi < 0$ швидкість утворення і концентрація активних центрів неперервно зростають (перший межа займання рис. 3.4); при більш високому тиску $\varphi < 0$ завдяки підвищенню ймовірності потрібних зіткнень (друга межа займання), теплота при цьому передається стінкам посудини; якщо задано ще більш високий тиск, то тепловиділення реакції може перевищити тепловідвід, що викличе тепловий вибух (третій межа займання — ділянка CD).

Якщо концентрація активних центрів в початковий момент $n = 0$ при, то розв'язок лінійного рівняння (3.26) є:

$$n = \frac{W_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1). \quad (3.27)$$

Швидкість утворення продуктів реакції:

$$W = \nu f n = \frac{\nu f W_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad (3.28)$$

де ν — ціле число, яке вказує, скільки молекул кінцевого продукту утворюється в результаті вступу в реакцію одного активного центру. При $\varphi > 0$ (розгалуження ланцюгів відбувається швидше, ніж їх обрив) n і W експоненціально зростають з часом до тих пір, поки не витратяться вихідні речовини (рис. 3.5). В продовж періоду індукції t_i швидкість реакції нижче межі експериментально вимірюваних значень $W_{\min} < W$, тому реакція не спостерігається.

Оскільки $W_0 \ll W$ при $t > t_i$, то з (3.28) випливає, що за цих умов:

$$W = \nu f n = \frac{\nu f W_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \quad (3.29)$$

Тоді, період індукції:

$$t_i = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{\varphi W_{\min}}{\nu f W_0}. \quad (3.30)$$

При постійному W_0 період індукції сильно залежить від φ , (рис. 3.6). При $\varphi = 0$, швидкість реакції $W = \nu f W_0 t$, і час індукції:

$$t_i = \frac{W_{\min}}{\nu f W_0}. \quad (3.31)$$

При $\varphi < 0$ і $W \rightarrow W^* = \frac{\nu f W_0}{|\varphi|} \ll W_{\min}$, тобто реакція буде проходити в стабільній області (без вибуху).

Сумарне стехіометричне рівняння реакцій ланцюга:



Один атом водню, який вступив в реакцію, породжує три атоми водню, тобто здійснюється розгалуження ланцюга ($\varphi > 0$, $\nu = 2$). На початковому етапі реакції теплота реакції (485 кДж/моль або 242,5 кДж/моль H_2O) майже цілком витрачається на розвал молекул H_2 (430,5 кДж/моль). Основний тепловий ефект реакції пов'язаний зі стадією рекомбінації атомів водню (обрив ланцюгів при завершенні реакції).

Контрольні запитання

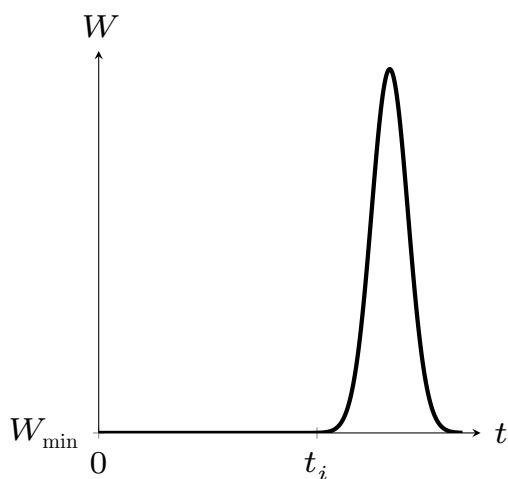


Рис. 3.5. Швидкість реакції при ланцюговому самозайманні

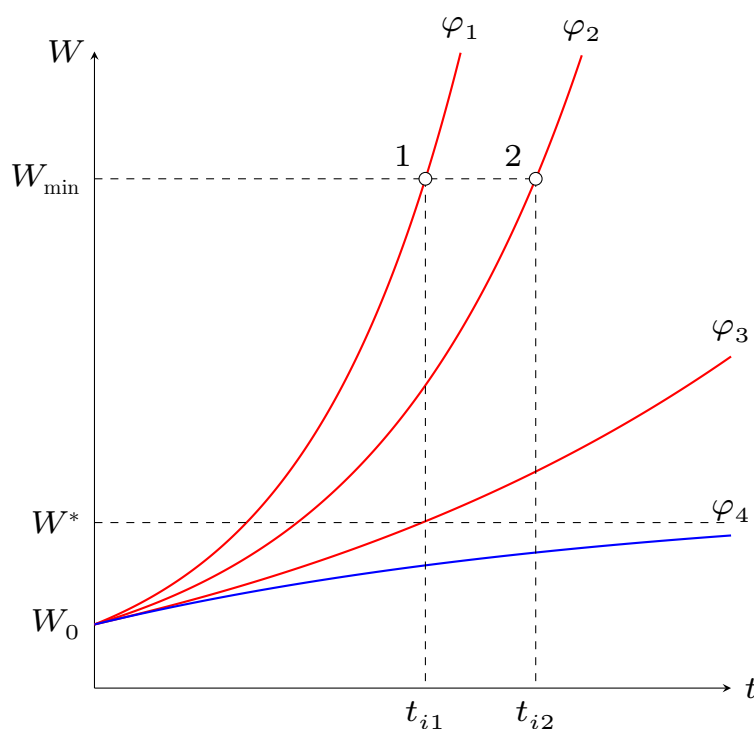


Рис. 3.6. Кінетичні криві для випадків $\varphi_1 > \varphi_2 > 0$, $\varphi_3 = 0$, $\varphi_4 < 0$.

1. Що таке швидкість хімічної реакції?
2. Що таке константа швидкості хімічної реакції і якому закону вона підкоряється?
3. Що таке молекулярність хімічної реакції?
4. Які бувають механізми елементарних хімічних реакцій?
5. Що таке ланцюгове самозаймання? Які основні особливості цього процесу?
6. Які характерні стадії ланцюгових хімічних реакцій?
7. Чому реакції горіння не йдуть за прямим молекулярним механізмом в одну стадію?
8. Чи є період індукції фізико-хімічною характеристикою суміші, чи він залежить від методики вимірювання?
9. Чому реакція $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ є реакцією обриву ланцюга, а реакція $\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}$: без третього тіла є реакцією розгалуження?

Задачі

1. Напишіть вираз для швидкості реакції розпаду двоокису азоту за схемою $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. Вкажіть розмірність константи швидкості прямої і зворотної реакцій.
2. У двох реакціях однакового порядку різниця енергій активації становить $E_2 - E_1 = 40$ кДж/моль. При температурі 293 К відношення констант швидкості $k_1/k_2 = 2$. При якій температурі константи швидкості зрівняються?
3. Доведіть, що максимальна концентрація проміжного продукту в

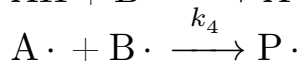
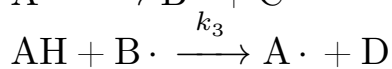
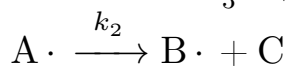
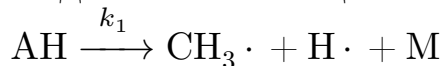
системі двох послідовних реакцій першого порядку визначається тільки відношенням констант швидкості. Знайдіть цю максимальну концентрацію в двох граничних випадках:

(а) $k_2/k_1 \gg 1$;

(б) $k_2/k_1 \ll 1$.

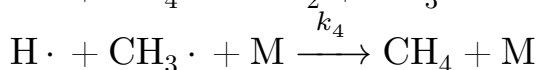
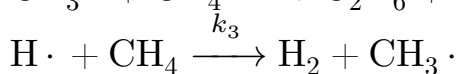
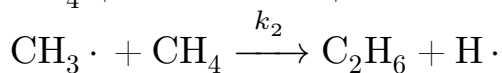
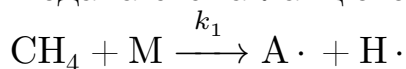
4. Знайдіть час, за який речовина А розпадеться на 1/3 в оборотній реакції $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k} B$ ($[B]_0 = 0$). При якому мінімальному значенні k_{-1} речовина А ніколи не зможе розпастися на 1/3?

5. Подана схема ланцюгової реакції:



Назвіть стадії зародження, розгалуження і обриву ланцюга. Використовуючи метод квазістаціонарних концентрацій, покажіть, що утворення продукту Р описується кінетичним рівнянням першого порядку.

6. Подана схема ланцюгової реакції:



(М – інертна молекула). Використовуючи метод квазістаціонарних концентрацій, виразіть швидкість утворення етану через концентрацію метану.

Закономірності теплового вибуху

Екзотермічна реакція в залежності від умов може протікати по-різному. При відносно низьких температурах вона йде з малою швидкістю і з невеликим розігрівом. У цьому режимі можливо теплова рівновага між реагуючою системою і навколишнім середовищем. Такий режим називається стаціонарним, так як тепловиділення від реакції компенсується тепловідводом в навколишнє середовище. Однак при зміні умов можливий перехід до іншого режиму — нестационарного, коли тепловиділення від реакції перевищує тепловідвід в навколишнє середовище. Швидкість реакції в цьому випадку зростає за експоненціальним законом, температура системи також зростає, і за певних умов відбувається теплове займання (*тепловий вибух*). Різкий перехід від одного режиму до іншого може відбуватися при малій зміні зовнішніх умов. Умови, при яких відбувається перехід до режиму займання при незначній зміні зовнішніх параметрів, називаються критичними.

Знання процесів теплового займання палив має важливе значення для безпечного виготовлення, зберігання і застосування виробів, що їх містять.

§ 4.1. Перетворення Франка-Каменецького

При вивченні реакцій горіння, доводиться мати справу з ареніусівською залежністю константи швидкості реакції у вигляді (3.3). Однак експонента у формі ареніусівського фактора $e^{-\frac{E}{RT}}$ не зручна для проведення математичних операцій з нею. Д. А. Франк-Каменецький¹ запропонував метод розкладання в ряд показника експоненти в околі деякої температури T_* , яка являється для даних умов характеристичною:

¹Давид Альбертович Франк-Каменецький (1910 — 1970) — радянський фізик і астрофізик, автор робіт в галузі фізики горіння і вибуху, хімічної кінетики, астрофізики, фізики плазми. Брав участь в дослідженні перетворень атмосферного азоту в процесах горіння і вибуху, показав ланцюговий характер цих реакцій.

$$\frac{E}{RT} = \frac{E}{R(T + T_* - T_*)} = \frac{E}{RT_* \left(1 + \frac{T - T_*}{T_*}\right)} \approx \frac{E}{RT_*} \left(1 - \frac{T - T_*}{T_*}\right). \quad (4.1)$$

Тому, рівняння (3.3), можна представити у вигляді:

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_*}} e^{\frac{E}{RT_*^2}(T - T_*)}. \quad (4.2)$$

Таким чином, закон Ареніуса (3.3) можна представити у вигляді:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \approx Ae^{-\frac{E}{RT_*}} e^{\frac{T - T_*}{\theta}}, \quad (4.3)$$

тобто, константу швидкості реакції можна наближено записати у вигляді:

$$k(T) = e^{-\frac{E}{RT_*}} e^{\frac{T - T_*}{\theta}} \quad (4.4)$$

де $\theta = \frac{RT_*^2}{E}$ — характеристичний температурний інтервал.

Перетворення (4.4) називається перетворенням Франка-Каменецького.

Таке представлення ареніусівської залежності швидкості реакції від температури широко увійшло у всю сучасну теорію горіння. Причиною цього є те, що при такому перетворенні з хорошою точністю зберігаються основні нелінійні властивості температурної залежності швидкості хімічного перетворення, значно полегшуються математичні операції, оскільки з функцією e^x значно легше працювати, ніж з $e^{\frac{1}{x}}$, також, явним чином розглядається характеристичний температурний інтервал $\theta = \frac{RT_*^2}{E}$, який є природним температурним масштабом, що характеризує хімічні перетворення, які залежать від температури, і служить базою для формування малих параметрів при отриманні асимптотичних розв'язків.

Характеристичний температурний інтервал

Як видно з формули (4.4), θ такий температурний інтервал, при якому швидкість хімічної реакції зростає в e разів.

Наближена формула (4.4) дає завищені значення константи швидкості реакції, ніж точна формула. У межах одного характеристичного температурного інтервалу по обидві сторони від T_* помилка при використанні наближеною функції не перевищує кількох відсотків. При великих відхиленнях T від T_* відносна помилка сильно збільшується. Однак, ця розбіжність, несуттєва, оскільки значення швидкості реакції при дуже великих відхиленнях T від T_* дуже мала і воно може не братися до уваги в порівнянні зі швидкостями при температурах, близьких до T_* . Якщо потрібно знати точну величину швидкості реакції при температурах, більших T_* на величину, що перевищує кілька характеристичних інтервалів θ ,

наближена формула призводить до великих помилок, і користуватися нею, не можна. Але, як правило, в кожній конкретній ситуації максимальна температура добре відома.

При використанні перетворення Франк-Каменецького дуже важливо правильно вибрати базову температуру T_* , поблизу якої проводиться розкладання функції. Так, при дослідженні теплового вибуху варто в якості T_* брати початкову температуру суміші реагентів, при вивченні теплового поширення полум'я — адіабатичну температуру горіння. Оскільки про хімічну кінетику при горінні інформація доступна з невеликим ступенем точності, заміна ареніусівської залежності залежності наближеним експоненціальним виразом (4.4) цілком виправдана.

§ 4.2. Умови теплового вибуху

Розглянемо протікання екзотермічної реакції в закритій посудині об'ємом V , площею поверхні S , коефіцієнт тепловіддачі α , температуру стінок посудини $T_0 = \text{const}$. Вважаючи розподіл температури однорідним по об'єму (так званий *хімічний реактор ідеального перемішування*), можна записати рівняння енергетичного балансу у вигляді:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ_+}{dt} - \frac{dQ_-}{dt}, \quad (4.5)$$

де $\frac{dU}{dt}$ — зміна теплової частини внутрішньої енергії з часом,

$\frac{dQ_+}{dt}$ — підведення теплоти за рахунок хімічної реакції,

$\frac{dQ_-}{dt}$ — відведення теплоти крізь стінки посудини.

Кожен із цих доданків може бути записаний, відповідно:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= c_V m \frac{dT}{dt}, \\ \frac{dQ_+}{dt} &= Q V W, \\ \frac{dQ_-}{dt} &= \alpha S (T - T_0), \end{aligned}$$

де c_V — питома теплоємність суміші газів,

W — швидкість хімічної реакції,

Q — тепловий ефект хімічної реакції,

α — коефіцієнт тепловіддачі,

S — площа поверхні посудини.

Підставляючи ці вирази в формулу для енергетичного балансу, отримаємо:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c_V} (q_+ - q_-), \quad T|_{t=0} = T_0, \quad (4.6)$$

де для зручності введені такі величини, як $q_+ = QW$ — швидкість тепловиділення, та $q_- = \alpha \frac{S}{V}(T - T_0)$ — швидкість тепловіддачі.

Припущення про однорідність температури і концентрації за об'ємом газу (режим однорідного теплового вибуху) відповідає інтенсивного перемішування суміші реагентів. При цьому тепловіддача визначається тепловим опором граничного шару.

4.2.1 Стаціонарні умови

Стаціонарний розв'язок рівняння (4.6) відповідає умові $q_+ = q_-$. На рис. 4.1 схематично зображено функції $q_+(T) \sim e^{-\frac{E}{RT}}$ і $q_-(T) \sim (T - T_0)$. Точки перетину A , B та C відповідають стаціонарним розв'язкам рівняння (4.6).

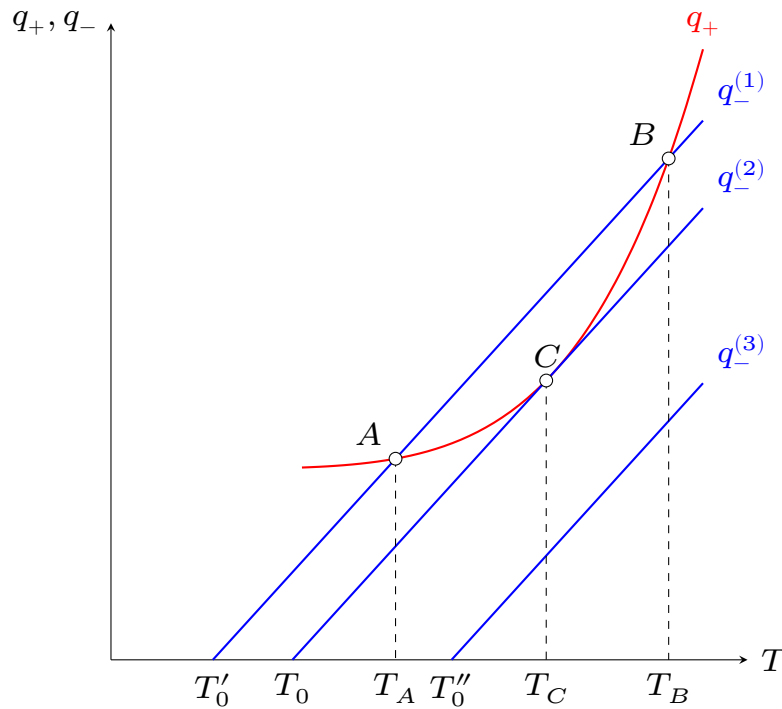


Рис. 4.1. Залежності швидкості тепловиділення і тепловіддачі від температури середовища

Пряма $q_-^{(1)}$ має дві точки перетину з кривою $q_+(T)$. Якщо суміш мала в початковий момент температуру T'_0 , то через деякий час за рахунок переваги теплоприходу над тепловідводом вона нагріється до температури T_A . В цьому стані система може знаходитись як завгодно довго. Точка A відповідає стану стійкої рівноваги. При будь-якому випадковому відхиленні температури від T_A , суміш повертається у вихідний стан.

На відміну від першого випадку, точка B є нестійкою. Найменше відхилення вліво призведе до зменшення температури і приходу в точку A . Відхилення вправо викличе прогресивне зростання температури. Однак без впливу зовнішніх факторів (підведення тепла) суміш, що мала спочатку температуру T_0' , не може досягти точки B .

Пряма $q_-^{(3)}$ не має спільник точок з кривою $q_+(T)$, оскільки розташована нижче. Тому, якщо суміш мала температуру T_0'' , то вона займеться при будь-яких умовах, оскільки підведення теплоти за рахунок хімічних реакцій за таких умов завжди більше за втрати теплоти крізь стінки посудини.

Пряма $q_-^{(2)}$ дотикається з кривою $q_+(T)$ лише в одній точці C , що робить температуру T_C граничною. Якщо температура суміші як завгодно менше від температури T_C , то займання не відбудеться, і навпаки, якщо температура суміші як завгодно більша за температуру T_C , то займання станеться. Отже, T_C є тою температурою суміші, починаючи з якої відбувається займання.

Щоб визначити значення критичної температури T_C , необхідно прирівняти швидкості тепловиділення і тепловтрат $q(T)_+$ і $q(T)_-$, а також кути нахилу дотичних до відповідних кривих $\frac{dq_+}{dT} = \frac{dq_-}{dT}$ в точці C . Ці рівності виражаються наступними двома рівняннями:

$$\alpha \frac{S}{V} (T - T_0)|_{T=T_C} = QW|_{T=T_C}, \quad (4.7)$$

$$\alpha \frac{S}{V} = Q \frac{dW}{dT} \Big|_{T=T_C} = QW \frac{E}{RT_C^2}. \quad (4.8)$$

З розв'язку цих рівнянь отримаємо квадратне рівняння для визначення T_C :

$$T_C = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4RT_0/E}}{2R/E}. \quad (4.9)$$

У цьому виразі для T_C слід брати знак мінус, що відповідає меншому з двох можливих T_C . Це пов'язано з тим, що в ізольованій системі при адіабатичному тепловому вибусі швидкість хімічної реакції, що призводить до вибуху, швидко збільшується навіть при незначному збільшенні температури. Використовуючи припущення, що $E/RT_C \gg 1$, вираз для T_C тоді прийме вигляд:

$$T_C = T_0 \left(1 + \frac{RT_0}{E} \right). \quad (4.10)$$

Та мінімальна температура T_0 , при якій теплоприхід за рахунок реакції перевищує тепловтрати з системи, що призводить до теплового вибуху, називається *температурою самозаймання*.

Величина $\Delta T = \theta = T_C - T_0 = \frac{RT_0^2}{E}$ – називається *передвибуховим розігрівом*. З цієї формули видно, що передвибуховий розігрів є характеристичним температурним інтервалом в околі T_0 в перетворенні Франка-Каменецького (4.4).

Критичні умови займання залежать як від умов теплообміну (α) та від геометрії посудини (S/V). Зміна цих величин змінює нахил кривої $q_-(T)$. Температура самозаймання заданої горючої суміші залежить від тиску, умов тепловіддачі та геометрії посудини, а тому вона не є фізико-хімічною константою суміші. Оскільки самозаймання не відбувається завдяки якійсь стрибкоподібній зміні швидкості хімічних реакцій, то температура самозаймання свідчить про специфічні умови в системі, коли відбувається накопичення тепла і теплове самоприскорення хімічних реакцій.

Запишемо рівняння теплового балансу (4.7) за критичних умов ($T = T_C$):

$$\alpha \frac{S}{V} \frac{RT_0^2}{E} = Qn^\beta k(T_0) e^{-\frac{E}{RT_0}}. \quad (4.11)$$

Оскільки концентрації компонент газу при певній температурі пропорційні тиску, то з останньої формули можна отримати залежність температури самозаймання від тиску:

$$\ln \left(\frac{p^\beta}{T_0^2} \right) = \frac{E}{RT_0} + \text{const}. \quad (4.12)$$

Ця формула називається *співвідношення Семенова*. Це співвідношення встановлює на межі займання зв'язок між початковою температурою T_0 , кінетичними характеристиками реакції $k(T_0)$, E , β , тепловим ефектом Q , концентрацією реагуючої речовини n , розмірами і формою посудини V , S , коефіцієнтом тепловіддачі суміші в даній посудині, початковим тиском і складом горючої суміші.

Якщо побудувати залежність (4.12) в координатах (p, T_0) , отримаємо криву, що обмежує область займання (рис. 4.2). При p і T_0 , які відповідають точці, що знаходиться вище цієї кривої, відбудеться займання, нижче знаходиться область стаціонарної реакції.

Як видно з рис. 4.2, при доволі низькому тиску знаходиться область повільних реакцій, які не супроводжуються вибухом. Це пояснюється

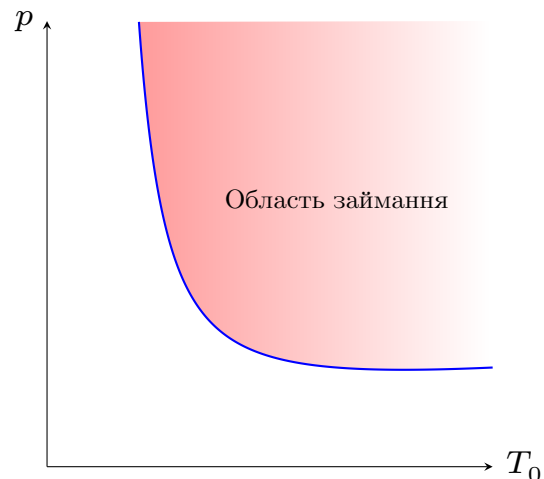


Рис. 4.2. Залежність температури займання від тиску

тим, що виділення теплоти в ході реакції врівноважується тепловтратами. З ростом тиску виділення теплоти в посудині збільшується, що призводить до зростання температури газу і, отже, прискоренню тепловіддачі. Оскільки швидкість реакції (виділення теплоти) зростає з температурою по експоненціальному закону, а швидкість тепловідведення збільшується з температурою приблизно лінійно, то тиск досягає такої величини, що теплова рівновага порушується і відбувається вибух. Чим більше розміри посудини, тим менше відносна кількість теплоти, що втрачається при даній температурі реакційною сумішшю в одиницю часу. Тому, чим більше посудина, тим нижче має бути тиск, при якому відбувається займання.

Однак, як було зазначено в розділі ??, при ланцюгових реакціях причиною вибуху може виявитись і зниження тиску (див. рис. 3.4), при цьому тиск займання не залежить помітно від розмірів посудини. Тому в реакціях горіння, які йдуть за ланцюговим механізмом, вибух відбувається як за тепловим, так і за ланцюговим механізмами.

4.2.2 Адіабатичний тепловий вибух

Розглянемо реакцію в адіабатичних умовах ($dQ_-/dt = 0$). Рівняння (4.5) в цьому випадку приводить до співвідношення:

$$Q \int W dt = c_V \rho (T - T_0)$$

Оскільки за означенням швидкість хімічної реакції $W = -\frac{d\rho_i}{dt}$ (тут вона наведена в одиницях $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, ρ_i – парціальна густина реагентів).

Якщо суміш в результаті реакції нагрівається до температури T , то останнє рівняння дає співвідношення:

$$Q(a_0 - a) = c_V(T - T_0),$$

де a_0 – початкова відносна масова концентрація реагентів, a – поточне її значення.

Коли ж реакція завершиться, суміш прийме температуру T_b , а концентрація реагентів буде дорівнювати нулю $a = 0$ і рівняння енергетичного балансу дасть:

$$Qa_0 = c_V(T_b - T_0).$$

З двох останніх рівнянь впливає подібність поля температур та концентрацій:

$$a = a_0 \frac{T_b - T}{T_b - T_0}. \quad (4.13)$$

З кінетичного рівняння (3.2) з урахуванням закону Ареніуса (3.3):

$$\frac{da}{dt} = -W(a, T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} n^\beta. \quad (4.14)$$

З урахуванням подібності (4.13) можна отримати рівняння окремо для T і a :

$$\frac{dT}{dt} = Aa^{\beta-1}(T_b - T_0)^{1-\beta}(T_b - T)^{\beta}e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.15)$$

$$\frac{da}{dt} = An^{\beta}e^{-\frac{E/RT_0}{1+\frac{Qa_0}{c_V\rho T_0}(1-\frac{a}{a_0})}}. \quad (4.16)$$

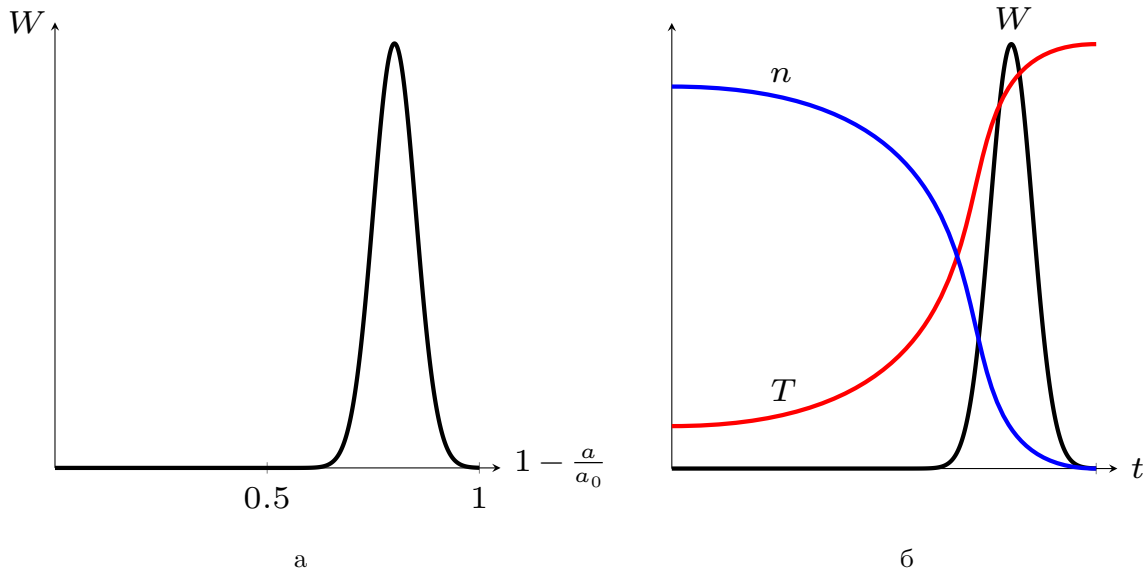


Рис. 4.3. Характерні закономірності теплового вибуху: **а** – залежність швидкості реакції від концентрації реагентів, **б** – залежність концентрації, швидкості реакції та температури від часу

По мірі вигорання реагуючої речовини речовини, тобто в міру зменшення значення величини $\frac{a}{a_0}$, швидкість реакції неперервно і надзвичайно сильно зростає, і тільки, коли речовини залишається зовсім мало, швидкість реакції проходить через максимум і починає падати (рис. 4.3а). Це пов'язано з тим, що в міру витрачання реагенту підвищується температура в системі, і збільшення швидкості реакції за рахунок підвищення температури набагато перебиває (майже до моменту повного витрачання реагенту) її зменшення за рахунок вигорання реагентів. Ця особливість швидкості екзотермічних реакцій, коли тепло, що виділяється в ході реакції, є її прискорювачем і надає їй вибуховий характер, є її суттю, яка проявляється тим яскравіше, чим більший активаційний бар'єр хімічної реакції.

Для хімічних реакцій горіння ефективна енергія активації має порядок декількох десятків кДж/моль, тому параметр, що характеризує температурну чутливість хімічної реакції у всьому діапазоні температур (300 – 400 K), набагато більше одиниці $\frac{E}{RT} \gg 1$. З урахуванням цього малого параметру, можна отримати значення температур та концентрацій,

при яких відповідні функції $\frac{dT}{dt}$ (4.15) та $\frac{da}{dt}$ (4.16) мають максимуми:

$$\frac{T^*}{T_b} = 1 - \beta \frac{RT_b^2}{E} \sim 0,9, \quad (4.17)$$

$$\frac{a^*}{a_0} = \frac{\beta}{(T_b - T_0)} \frac{RT_b^2}{E} \sim 0,1. \quad (4.18)$$

Останні формули вказують на те, що швидкість хімічної реакції досягає свого максимального значення, коли в суміші практично не залишається реагентів (див. рис. 4.36), а температура майже досягла свого максимального значення T_b .

4.2.3 Часова залежність температури в посудині

Підставляючи в рівняння (4.6) вирази для q_+ , q_- і W та застосовуючи перетворення Франка-Каменецького (4.4) поблизу температури стінок $T = T_0$, що дорівнює початковій температурі газу, одержимо рівняння:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{e^\Theta}{t_+} - \frac{\Theta}{t_-}, \quad (4.19)$$

де $\Theta = \frac{T-T_0}{\theta}$ — безрозмірна температура,

$\theta = \frac{RT_0^2}{E}$ — передвибуховий розігрів,

$$t_+ = \frac{nc_v(T_C - T_0)}{QVA'e^\theta},$$

$$t_- = \frac{nc_v}{\alpha S}.$$

В це рівняння входять два параметри t_+ і t_- , вяснимо фізичний смисл цих величин. Розглянемо величину t_+ :

$$t_+ = \frac{nc_v\theta}{QVW(T_0)} \quad (4.20)$$

Як видно з виразу (4.20) — у чисельнику стоїть кількість теплоти, що яка необхідна для передвибухового розігріву. У знаменнику — швидкість підведення теплоти при температурі самозаймання T_0 . Отже, величина t_+ — час, необхідний для підвищення температури на один характеристичний інтервал за рахунок хімічної реакції, яка протікає при незмінній швидкості, що відповідає температурі самозаймання. Це час прийнято називати *характеристичним часом*. З урахуванням названих припущень цей час будемо називати *часом передвибухового розігріву*.

Розглянемо величину t_- . Припустимо, що в системі не відбуваються хімічні реакції, тоді з (4.19) приймає вигляд:

$$\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{\Theta}{t_-},$$

звідки видно, що t_- — це час, за який різниця температур $T - T_0$ зменшується в e разів, тобто ця величина є *характерним часом тепловіддачі*.

За критичних умовах $T = T_C$ ($\Theta = 1$), похідна $\frac{d\Theta}{dt} = 0$ оскільки, як видно з (4.6) підведення теплоти за рахунок хімічної реакції дорівнює тепловідведенню. З рівняння (4.19) випливає, що $\frac{t_+}{t_-} = e$, Тобто самозаймання виникає лише за умови, коли час реакції в e разів перевищує характеристичний час тепловіддачі. Для всієї області самозаймання умову можна записати у вигляді:

$$\frac{t_+}{t_-} \leq e \quad (4.21)$$

В області займання відведенням теплоти можна знехтувати, тому (4.19) приймає наступний вигляд:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{e^\Theta}{t_+}. \quad (4.22)$$

За початкових умов ($t = 0$, $\Theta = 0$), це рівняння має розв'язок:

$$t = t_+(1 - e^{-\Theta}). \quad (4.23)$$

З цього можна встановити ще один фізичний смисл величини t_+ . Так, при дуже високих температурах ($\Theta \gg 1$), а тому $t \approx t_+$, тобто t_+ є часом протікання хімічної реакції.

Залежність безрозмірної температури з часом наведено на рис. 4.4. Характерна особливість ходу температури від часу при займанні — наявність початкової стадії повільного накопичення тепла, що затримує розвиток процесу. Найбільша частина часу ($0.63t_+$) витрачається на підйом температура приблизно на 1%. Надалі реакція протікає з величезним прискоренням, що створює враження миттєвості реакції — вибуху. Врахування тепловіддачі і точні розв'язки показують якісно ті ж характерні особливості.

Наявність в єдиному процесі займання повільної початкової стадії з малим тепловиділенням і незначним підвищенням температури (а в замкнутому посудині і тиску) дало підставу виділити цей період в якості самостійного, назвавши його періодом індукції або періодом затримки займання.

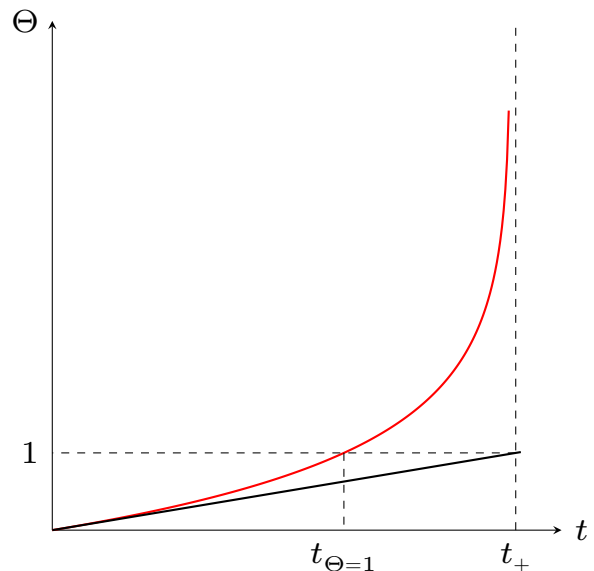


Рис. 4.4. Часова залежність безрозмірної температури

В реальних умовах період затримки займання визначають як суто фізичні причини (змішування, прогрів, випаровування), так і власне час індукції хімічних реакцій. Ця величина грає велику роль як в процесах горіння в двигунах, так і в техніці безпеки. Тому представляється важливим дати чітке визначення періоду індукції і встановити його залежність від різних факторів. Зазвичай період затримки займання визначається експериментально. При цьому за період затримки займання приймається час від початкового моменту до відриву кривої тиску, якщо реєстрація ведеться по тиску.

При реєстрації полум'я фотоелементом за кінець періоду індукції приймається початок свічення полум'я. Неважко бачити, що при цьому реєструються далеко не тотожні моменти проходження реакцій. Тривалість періоду індукції залежить і від чутливості приладів. Чітке визначення періоду індукції як фізико-хімічної константи відсутнє.

У теорії за період індукції зазвичай приймається час, необхідний для підвищення температури реакційноздатної системи на один характеристичний інтервал від початкового значення. Тоді з точністю до коефіцієнта b , який залежить від умов тепловіддачі, за час індукції приймається величина:

$$\tau_i = bt_+.$$

При відсутності тепловіддачі, з формули (4.23) видно, що $b = 1 - e^{-1} \approx 0.63$ (див рис. 4.4). при наявності тепловіддачі $b \approx 1$.

Існування критичних умов, при яких різко змінюється характер реакції, стало основним висновком робіт М. М. Семенова. Важливим виявився той факт, що різка зміна характеру протікання хімічної реакції відбувається, незважаючи на неперервну плавну залежність швидкості реакції від температури. Теорію теплового вибуху можна розглядати з позицій [теорії катастроф](#), яка ґрунтується на основі ідей, що поведінка системи раптово змінює характер своєї поведінки при плавній зміні певних параметрів.

Контрольні запитання

1. Що таке теплове самозаймання? Які основні особливості цього процесу?
2. Основні положення теорії стаціонарного теплового вибуху.
3. Які характеристики суміші впливають на період індукції при адіабатичному тепловому вибуху?
4. Чому максимальна швидкість реакції при адіабатичному вибусі досягає максимального значення при низькій концентрації реагентів?
5. Чи залежить температура самозаймання від форми реакційної посудини?
6. Чи залежить передвибуховий розігрів від форми реакційної посудини?

7. В чому принципова відмінність між тепловим та ланцюговим механізмами займання?

Задачі

1. Оцініть передвибуховий розігрів для $T_0 = 300$ К та $E = 100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.
2. Оцініть долю часу, що припадає на період індукції від повного часу реакції, якщо $T_b = 1800$ К, $T_0 = 600$ К, $E = 100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Будь-яка добре перемішана суміш палива і окислювача з хімічної точки зору містить все необхідне для горіння. Однак за звичайних умов (атмосферному тиску і кімнатній температурі) швидкість хімічної реакції в більшості займистих сумішей незначна, потрібно чекати століття щоб помітити в них будь-які хімічні перетворення горючої суміші. При розгляді явищ ланцюгового і теплового займання ми бачили, що займиста суміш спалахує лише за певних умов — її потрібно або підігріти стінками посудини, або ввести в неї активні центри. Якщо ці умови здійснюються не в усій посудині, а десь в одному місці — наприклад, розпеченим тілом дротиком або іскрою, або шляхом фотоініціації, то створений локальний розігрів займистої суміші створить хвилю реакції, яка поступово охопить всю суміш.

Відомі два різних режими поширення хвилі реакції в просторі — з надзвуковою і дозвуковою швидкостями. Перший — детонаційний — обумовлений швидким стисненням речовини в ударній хвилі, яка забезпечує необхідний нагрів речовини для того, щоб реакція пішла зі значною швидкістю; в свою чергу, виділення тепла в хімічній реакції підтримує постійний інтенсивність ударної хвилі і тим самим забезпечує її поширення на великі відстані. Другий режим поширення хвилі хімічної реакції відбувається зі швидкостями, значно меншими за звукову, і пов'язаний з молекулярними *процесами теплопровідності і дифузії* — це дефлаграційний режим поширення. При такому механізмі поширення тепло, що виділилося при хімічній реакції, завдяки теплопровідності передається в сусідні ділянки займистої суміші, нагріває їх і ініціює активну хімічну реакцію. При ланцюговому механізмі поширення хвилі горіння відбувається шляхом дифузії активних центрів. В реальних випадках поширення хвилі горіння забезпечується спільною дією дифузії і теплопровідності.

Нормальна швидкість поширення полум'я

Дослідні дані і теоретичний розгляд свідчать про те, що при поширенні полум'я реакція йде в кожен момент часу в доволі тонкому шарі (в порівнянні з розмірами камер згоряння), який є зоною інтенсивної хімічної реакції. У безпосередній близькості від зони реакції, також в тонкому шарі, відбувається розігрів незгорілої суміші. Тому в першому наближенні поширення полум'я можна уявити собі так: є дві області — область незгорілого газу і область продуктів реакції. Ці області розділені поверхнею горіння, товщиною якою можна нехтувати і розглядати її як геометричну поверхню, що рухається відносно газу з швидкістю, яка називається *нормальною швидкістю поширення полум'я*.

Нормальна швидкість полум'я визначає об'єм горючої суміші, яка згорає в одиницю часу на одиниці поверхні полум'я; вона має розмірність лінійної швидкості (см/с). Наприклад, в суміші 6% CH_4 + 94% повітря при атмосферному тиску, швидкість поширення полум'я ≈ 5 см/с, а в гримучій суміші $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, при атмосферному тиску швидкість поширення полум'я ≈ 1000 м/с.

При викривленому фронті полум'я нормальна швидкість горіння характеризує швидкість переміщення фронту полум'я відносно початкової суміші в напрямку нормалі до поверхні фронту.

Величина нормальної швидкості поширення полум'я визначається кінетикою хімічної реакції і молекулярними процесами перенесення тепла і речовини всередині фронту полум'я, де існують великі градієнти температури, концентрацій які беруть участь в реакції горіння речовин, швидкості, щільності.

Практично розрахунок нормальної швидкості полум'я часто ускладнюється тим, що погано відома або зовсім невідома кінетика хімічного перетворення; тому при вирішенні газодинамічних завдань з горінням, величину нормальної швидкості полум'я беруть не з теоретичного розрахунку, а за експериментальними даними. Вимірювання нормальної швидкості

полум'я в дослідях не представляє особливих труднощів, створено кілька методик для таких вимірювань в широкому діапазоні зміни тиску, складу, температури.

§ 5.1. Хвиля горіння як гідродинамічний розрив

Оскільки хімічна реакція в полум'ї протікає при високій температурі і доволі швидко, товщина зони горіння виявляється досить малою, і всю хвилю в цілому можна розглядати як розрив. У розриві вихідна горюча суміш стрибкоподібно перетворюється в продукти горіння, і настільки ж стрибкоподібно виділяються запасені в початковій суміші хімічна енергія Q на одиницю маси. В системі координат, де фронт хвилі знаходиться в спокої, в неї зі швидкістю u_n втікає займиста суміш, яка має густину ρ_0 , тиск p_0 і питому ентальпію h_0 . Остання складається з теплової складової $c_p T$, яку виражатимемо звичайною формулою, що відповідає ідеальному газу з постійною теплоємністю (з показником адіабати γ_0) і хімічної, Q :

$$h_0 = \frac{\gamma_0}{\gamma_0 - 1} \frac{p_0}{\rho_0} + Q. \quad (5.1)$$

Процес поширення полум'я характеризується швидкістю поширення, u_n — це лінійна швидкість переміщення зони горіння (розриву) по відношенню до суміші реагентів.

Вимірюється вона по нормалі до фронту полум'я. Швидкість поширення полум'я в ламінарних умовах для заданої суміші є фізико-хімічною константою, яка залежить лише від тиску і температури. Зазвичай її називають *нормальною швидкістю*. Ця швидкість може бути оцінена об'ємом суміші реагентів, що згоряє на одиниці поверхні фронту полум'я за одиницю часу:

$$u_n = \frac{V}{St}. \quad (5.2)$$

Позначимо через u_1 , ρ_1 , p_1 , h_1 швидкість витікання продуктів горіння з розриву, і інші параметри за фронтом хвилі горіння. Ці величини можна пов'язати з вихідними за допомогою рівнянь нерозривності, закону збереження імпульсу та енергії:

$$\rho_1 u_1 = \rho_0 u_n, \quad (5.3)$$

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_0 + \rho_0 u_n^2, \quad (5.4)$$

$$h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_0 + \frac{u_n^2}{2}. \quad (5.5)$$

Ентальпію продуктів реакції можна записати у вигляді:

$$h_1 = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} \frac{p_1}{\rho_0}, \quad (5.6)$$

як для газу з постійною теплоємністю, але з ефективним показником адіабати γ_1 . Величина γ_1 природно, відрізняється від γ_0 , оскільки і склад газу змінився, а температура на порядок вище.

Оскільки при дефлаграції нормальна швидкість поширення розриву $u_n \ll u_{\text{звук}}$ мала в порівнянні з швидкістю звуку у вихідній суміші, то перепад тисків на розриві малий, тобто $p_1 \approx p_0$. Рівняння (5.3) – (5.5) в цьому випадку практично ніякої корисної інформації не дають. Швидкість поширення розриву u_n повинна визначатися зі сторонніх по відношенню до цих співвідношень міркувань. Вона визначається, в тому числі, і теплопровідністю, яка взагалі не фігурує в цих рівняннях.

Нехтуючи для простоти тепловою енергією вихідної суміші $c_p T$ в порівнянні з Q , тобто вважаючи вважаючи в (5.1) $h_0 \approx Q$, з допомогою (5.6) і рівності $p_0 \approx p_1$, знайдемо питомий об'єм, або густину, продуктів горіння за розривом:

$$v_1 = \frac{1}{\rho_1} = \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1} \frac{Q}{p_0}. \quad (5.7)$$

Відношення питомих об'ємів, яке збігається з відношенням швидкостей:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{u_1}{u_n} = \frac{\gamma_0}{\gamma_1} \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_0 - 1} \frac{Q}{c_{p_0} T_0}, \quad (5.8)$$

де використано рівняння ідеального газу у вигляді:

$$p_0 v_0 = \frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_0} c_{p_0} T_0. \quad (5.9)$$

В грубому наближенні питома ентальпія гарячих продуктів горіння $h_1 = c_{p_1} T_1$ і ця величина дорівнює наближено $h_0 = Q$. Температура продуктів реакції може бути оцінена через їх теплоємність за умови, що вся енергія, що виділилася при горінні пішла на зростання ентальпії, тобто $T_1 = Q/c_{p_1}$. По порядку величини маємо для відношень параметрів по обидві сторони розриву:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{u_1}{u_n} = \frac{\gamma_0}{\gamma_1} \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_0 - 1} \frac{c_{p_1} T_1}{c_{p_0} T_0} \approx \frac{T_1}{T_0}. \quad (5.10)$$

Якщо взяти $T_0 = 300$ К, $T_b \approx 2000$ К, то $\frac{u_1}{u_n} \approx 10$, тобто, продукти викидаються з хвилі горіння зі швидкістю, яка на порядок більше, ніж нормальна швидкість поширення полум'я u_n . Якщо полум'я поширюється від закритого кінця труби, то продукти знаходяться в спокої, а полум'я біжить по продуктам горіння, тобто, відносно труби зі швидкістю u_1 . За вихідною сумішшю воно поширюється зі швидкістю u_n , отже сама незбурена суміш приходить в рух зі швидкістю $u = u_1 - u_n \approx 10u_n$. Хвилі розрідження в хвилі горіння немає ($p_1 \approx p_0$), отже, потік комбінується

тільки з областей, де все газодинамічні величини постійні, і розривів. Це можливе лише за умови, що перед хвилею горіння біжить ударна хвиля, тиск в якій не є недостатнім для запалення суміші.

§ 5.2. Структура хвилі повільного горіння

Швидкість хімічної реакції, в результаті якої вивільняється хімічна енергія займистої суміші надзвичайно різко зростає з ростом температури згідно закону Арреніуса (3.3). До кінця реакції, коли температура наближається до кінцевої температури продуктів горіння T_b , константа швидкості реакції на 30 порядків більше ніж при температурі холодної суміші. Це дозволяє умовно розбити всю область хвилі горіння на дві:

1. від T_0 до T' — зону прогріву — де можна знехтувати протіканням реакції і виділенням теплоти (I на рис. 5.1);
2. від T' до T_b — зону хімічних реакцій горіння (II на рис. 5.1).

Нагрівання в зоні I відбувається завдяки механізму теплопровідності із зони горіння II, де воно виділяється теплота.

Температуру T' початку реакції займання природно визначити умовою, що при $T = T'$, швидкість реакції в e разів менше максимальної, що відповідає температурі, близькій до T_b . Тим самим наближено задається вузький інтервал температур θ , в якому в основному і відбувається виділення теплоти реакції:

$$\theta = T_b - T' = \frac{RT_b^2}{E}. \quad (5.11)$$

В зоні горіння II, а тим більше в її кінці, де, в основному, присутні вже продукти реакції, вміст активних реагентів значно менше, ніж у свіжій суміші, через їх вигоряння. Тому при поширенні хвилі горіння присутні не тільки градієнт температури, що забезпечує потік теплоти в сторону вихідної суміші, але і градієнти концентрацій реагентів. Градієнт концентрації призводить до дифузійного потоку реагентів в сторону продуктів. Розподіли концентрацій активного реагенту і продуктів горіння також показані на рис. 5.1.

§ 5.3. Рівняння, які описують дефлаграційний режим горіння

Задача розв'язується в одномірному випадку в системі відліку, супутній фронту полум'я. Зміна параметрів відбувається тільки вздовж осі Ox . Втрати теплоти через стінки труби і за рахунок випромінювання не враховуються. Також теплоємність суміші реагентів і продуктів, а також коефіцієнт їх теплопровідності не залежать від температури. Густина газу (як продуктів, так і займистої суміші) ρ хвилі змінюється сильно, але розподіл густини $\rho(x)$ можна вважати однозначно визначеним розподілом температури $T(x)$, оскільки $p \sim \rho T = \text{const}$.

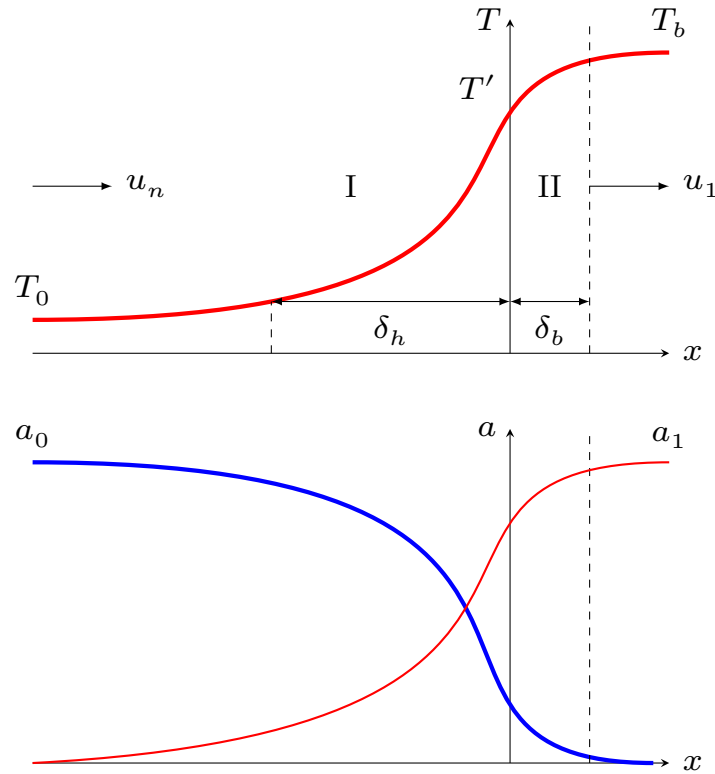


Рис. 5.1. Якісні розподіли температури і концентрацій займистої речовини a_0 і продуктів горіння a_1 в хвилі повільного горіння

Припустимо також, що тепловиділення відбувається тільки за рахунок однієї реакції між паливом і окисником, який присутній в надлишку. Тоді спадання концентрації останнього на швидкості реакції позначається мало. Масову концентрацію палива позначимо $a = \rho_i/\rho$, де ρ_i — його густина, а ρ — густина газу. Швидкість хімічної реакції в цьому випадку, будемо називати величину:

$$W = -\rho \frac{da}{dt}, \quad (5.12)$$

тобто, зміну маси палива за секунду, яке міститься в одиниці об'єму реагуючої суміші.

Зміна ρ_i в часі, яка пов'язана з розширенням суміші як цілого в W не входить. Таким чином:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = a \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{da}{dt} = a \frac{d\rho}{dt} - W$$

Рівняння теплопровідності має вигляд:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + QW, \quad (5.13)$$

де c_p — питома теплоємність газу,

λ — коефіцієнт теплопровідності газу,

Q — тепловий ефект реакції горіння (в Дж/кг),

QW — кількість теплоти, що виділяється за секунду в одиниці об'єму при протіканні хімічних реакцій.

Як буде показано нижче, явище теплопровідності суттєве в зоні прогріву, яка має досить малу товщину і примикає до зони горіння, то такі параметри як c_p , λ , ρ з високим ступенем наближення можна вважати такими, що відносяться до продуктів згорання.

Швидкість реакції W залежить не тільки від температури, вона пропорційна концентрації активного реагенту a , для якої, теж треба скласти рівняння. Концентрація a змінюється в часі і в просторі з двох причин: внаслідок дифузії реагенту і в результаті хімічної реакції. Зміни густини газу самі по собі концентрації не змінюють, всі його компоненти стискаються і розширюються однаково. Складемо рівняння неперервності для густини палива ρ_i з урахуванням дифузії і хімічної реакції:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i u}{\partial x} = -\frac{\partial I}{\partial x} - W, \quad (5.14)$$

де $I = -\rho D_i \frac{da}{dx}$ — густина дифузійного потоку маси реагента,

D_i — коефіцієнт дифузії реагента.

Підставляючи $\rho_i = a\rho$ в останнє рівняння, отримуємо:

$$\rho \left(\frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \rho D_i \frac{\partial a}{\partial x} - W. \quad (5.15)$$

Будемо розглядати хвилю горіння в системі координат, яка рухається разом з нею. У цій системі займиста суміш з густиною ρ_0 втікає в хвилю з боку $x = -\infty$ зі швидкістю u_n , яка дорівнює швидкості поширення хвилі по цій суміші, процес є стаціонарним ($\partial T / \partial t = 0$, $\partial a / \partial t = 0$) і густина потоку маси всього газу постійна уздовж осі, як це видно з рівняння (5.3).

Для зручності, введемо **число Льюїса**, яке дорівнює відношенню коефіцієнта дифузії до коефіцієнта теплопровідності:

$$\text{Le} = \frac{\chi}{D_i} = \frac{\lambda}{\rho c_p D_i}, \quad (5.16)$$

де χ — коефіцієнт теплопровідності.

Розглянемо випадок, коли $\text{Le} = 1$. Домножимо рівняння (5.15) на Q і додамо до (5.13), отримаємо:

$$\frac{d}{dx} \frac{\lambda}{c_p} \frac{dh}{dx} = \rho u \frac{dh}{dx}. \quad (5.17)$$

де повна ентальпія системи $h = Qa + c_p T$ являє собою суму теплової та хімічної ентальпій суміші.

Оскільки $\rho u = \text{const}$, першим інтегралом (5.17) є вираз:

$$\rho u h = \frac{dh}{dx} + \text{const}.$$

Граничні умови для цього рівняння:

$$x = \pm\infty, \frac{dh}{dx} = 0.$$

дають можливість визначити константу інтегрування, тому остаточно перший інтеграл (5.17) запишемо у вигляді:

$$\rho u h = \frac{dh}{dx} + \rho_0 u_n h_0. \quad (5.18)$$

Розв'язок (5.18), який задовольняє цим рівнянням, має вигляд:

$$h = Qa + c_p T = h_0 = \text{const}. \quad (5.19)$$

Тобто, сума теплової та хімічної ентальпій (повна ентальпія) в ході горіння в полум'ї не змінюється. Для початкового та кінцевого стану газу сталість суми теплової та хімічної ентальпій впливає із закону збереження енергії. Для проміжних же станів ця постійність не очевидна, і тому результат (5.19) представляє великий інтерес. Фізично це пояснюється тим, що потік хімічної енергії $\rho_0 u_n Q a_0$ за рахунок дифузії зону в хімічній реакції гарячу повертається назад потоком теплоти. Слід лише підкреслити, що рівність цих потоків може мати місце лише при рівності коефіцієнтів дифузії та теплопровідності, тобто при $Le = 1$. В іншому випадку рівність (5.19) порушується.

Із виразу (5.19) впливає:

$$Q a_0 + c_p T_0 = Qa + c_p T = c_p T_b, \quad (5.20)$$

звідки

$$a = a_0 \frac{T_b - T}{T_b - T_0}. \quad (5.21)$$

Знову ж, як і у випадку адіабатичного теплового вибуху (див. рівн. (4.13)), маємо подібність температурного поля, та поля концентрацій. Наявність такого зв'язку дозволяє представити вирази для швидкості хімічних реакцій у вигляді функції однієї змінної, а замість розв'язку двох диференціальних рівнянь обмежитися одним.

Запишемо рівняння (5.17) через температуру:

$$\frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} + QW(T) = \rho_0 c_p u_n \frac{dT}{dx}. \quad (5.22)$$

Наближений розв'язок цього рівняння може бути отримано на основі врахування особливостей протікання хімічних реакцій при горінні.

В зоні I можна знехтувати хімічними реакціями, тому для зони I рівняння (5.22) приймає вигляд:

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx} = c_p\rho_0u_n\frac{dT}{dx}. \quad (5.23)$$

Граничні умови мають вигляд для зони I:

$$x = -\infty, \quad T = T_0, \quad \frac{dT}{dx} = 0, \quad (5.24)$$

$$x = 0, \quad T = T', \quad \frac{dT}{dx} = \left(\frac{dT}{dx}\right)_I. \quad (5.25)$$

Розв'язок має вигляд:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_I = \frac{1}{\lambda}c_p\rho_0u_n(T' - T_0). \quad (5.26)$$

В зоні реакції перепад температур малий, тому в рівнянні (5.22) можна знехтувати градієнтом температури $\frac{dT}{dx}$ в порівнянні з внеском теплопровідності. Рівняння (5.22) для зони II:

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx} + QW = 0. \quad (5.27)$$

Граничні умови мають вигляд для зони II:

$$x = 0, \quad T = T', \quad \frac{dT}{dx} = \left(\frac{dT}{dx}\right)_{II},$$

$$x = +\infty, \quad T = T_b, \quad \frac{dT}{dx} = 0.$$

Розв'язок має вигляд:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{II} = \sqrt{\frac{2}{\lambda}Q \int_{T'}^{T_b} W dT}. \quad (5.28)$$

Отримані для обох зон вирази повинні зшиватись, тобто:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_I = \left(\frac{dT}{dx}\right)_{II} \quad (5.29)$$

і тоді

$$\frac{1}{\lambda}c_p\rho_0u_n(T' - T_0) = \sqrt{\frac{2}{\lambda}Q \int_{T'}^{T_b} W dT}. \quad (5.30)$$

У лівій частині (5.30) температура T' не сильно відрізняється від T_b , оскільки межа зон проходить там, де швидкість реакції стає відчутною, а це відбувається при високих температурах, близьких до T_b . Що стосується правої частини рівняння, то там, навпаки, зручно замінити невизначену величину T' біля нижньої границі інтегрування на T_0 . Величина інтеграла при цьому залишиться практично незмінною, так як при малих температурах реакція не відбувається. Тоді з (5.30):

$$u_n = \frac{\sqrt{2\lambda Q \int_{T_0}^{T_b} W dT}}{\rho_0 c_p (T_b - T_0)}. \quad (5.31)$$

Знайдемо інтеграл в (5.31) скориставшись законом Ареніуса (3.3) та перетворенням Франка-Каменецького (4.4) в околі температури T' , отримаємо:

$$\int_{T_0}^{T_b} W dT = \int_{T_0}^{T_b} A e^{-\frac{E}{RT}} dT \approx \int_{T_0}^{T_b} \underbrace{A e^{-\frac{E}{RT_b}}}_{W(T_b)} e^{\frac{T-T_b}{\theta}} dT, \quad (5.32)$$

де $\theta = \frac{RT_b^2}{2}$, а тому

$$\int_{T_0}^{T_b} W dT = W(T_b) \theta,$$

Підставимо останню формулу у вираз для масової швидкості (5.31), остаточно отримаємо вираз для нормальної швидкості поширення:

$$u_n = \frac{\sqrt{2\lambda Q W(T_b) \theta}}{\rho_0 c_p (T_b - T_0)}.$$

Ширина зони прогріву може бути знайдена з рівняння для зони I (5.23). Перший інтеграл (5.23)

$$\lambda \frac{dT}{dx} = \rho_0 u_n (T_b - T_0) \quad (5.33)$$

з використанням граничних умов (5.24) дає залежність температури від x :

$$T = T_0 + (T_b - T_0) e^{\frac{u_n}{x_0} x}. \quad (5.34)$$

Використовуючи формулу подібності температурного і концентраційного полів (5.21), можемо знайти залежність концентрації реагентів від температури:

$$a = a_0 \left(1 - e^{\frac{u_n}{x_0} x} \right). \quad (5.35)$$

Графіки залежності $a(x)$ та $T(x)$ були приведені на рис. 5.1.

Порядок ширини зони прогріву можна оцінити як відстань, на якій температура зменшується в e разів. Ця відстань називається характеристичною шириною зони горіння. З рівняння (5.34) випливає:

$$\delta_h = \frac{\chi_0}{u_n}. \quad (5.36)$$

§ 5.4. Залежність швидкості горіння від властивостей реагентів

Час реакції горіння τ_r набагато перевищує час вільного пробігу молекул, оскільки ймовірність хімічного перетворення при зіткненні молекул реагентів дуже мала, молекули займистої речовини повинні здійснювати багато зіткнень перш, ніж прореагувати, отже, час горіння $\tau_r > \bar{\tau}$, де $\bar{\tau} = \frac{\bar{l}}{\bar{v}}$ — середній час між зіткненнями молекул, \bar{l} — середня довжина вільного пробігу, \bar{v} — середня швидкість молекулярна, яка за порядком величини дорівнює швидкості звуку $u_{\text{звук}}$, отже, $\delta_h \gg \bar{l}$. Це пов'язано з умовою $u_n \ll u_{\text{звук}}$ ($u_{\text{звук}}$ — швидкість звуку в середовищі), оскільки $\chi \sim \bar{l} u_{\text{звук}}$.

Зробимо оцінки ширини зони прогріву і часу реакції горіння.

За час реакції теплота, що виділяється в результаті хімічної реакції $QW(T_b)\tau_r$ піде на нагрівання суміші від T_0 до T_b , тоді можемо написати:

$$QW(T_b)\tau_r = \rho c_p (T_b - T_0), \quad (5.37)$$

де ρ — густина продуктів горіння.

Отже, (5.3) можна привести до вигляду

$$u_n = \sqrt{\frac{2\theta}{(T_b - T_0)} \left(\frac{T_0}{T_b} \right)^2} \sqrt{\frac{\chi}{\tau_r}} = \sqrt{\frac{2\theta}{(T_b - T_0)} \frac{\lambda T_0}{\lambda_0 T_b}} \sqrt{\frac{\chi_0}{\tau_r}}, \quad (5.38)$$

де враховано що $\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{T_0}{T_b}$, $\chi = \frac{\lambda}{\rho c_p}$. Тобто

$$u_n \approx \sqrt{\frac{\chi_0}{\tau_r}},$$

звідки, час реакції горіння:

$$\tau_r \approx \frac{\chi_0}{u_n^2}. \quad (5.39)$$

Для суміші 6% метану (CH_4) з повітрям $u_n \approx 5$ см/с, $\chi \approx 0,3$ см²/с, ширина зони прогріву $\delta \approx 0,6$ мм і час реакції $\tau_r \approx 4 \cdot 10^{-3}$ с. Для

стехіометричної гримучої суміші ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) $u_n \approx 10^3$ см/с, $\chi \approx 0,3$ см²/с, ширина зони прогріву $\delta \approx 0,003$ мм і час реакції $\tau_r \approx 10^{-7}$ с.

На сьогодні, отримати точне значення швидкості поширення полум'я аналітичним шляхом, без емпіричних коефіцієнтів, не вдається. У той же час характер залежності її від основних параметрів відображається абсолютно точно навіть у найпростішому розв'язку, подібному до наведеного вище. Швидкість поширення полум'я визначається як умовами переносу (наприклад, коефіцієнтом температуропроводності), які представляють собою фізичну характеристику, так і швидкістю або часом реакції, що є хімічною характеристикою.

5.4.1 Вплив тиску на нормальну швидкість поширення полум'я та ширину зони горіння

Вияснимо вплив різних параметрів на швидкість поширення полум'я і ширину зони горіння, що випливає з теоретичних уявлень.

Для ідеальних газів $\rho \sim p$ та $p \sim a$. З закону Ареніуса (3.3) випливає, що, $W(T_b) \sim a^\beta \sim p^\beta$ (тут β — молекулярність хімічної реакції, див. розділ 3.2).

Використовуючи ці залежності в формулі (5.3) знаходимо залежність нормальної швидкості горіння від тиску

$$u_n \sim p^{\frac{\beta}{2}-1}. \quad (5.40)$$

Тим самим, для бімолекулярних реакцій ($\beta = 2$) швидкість полум'я не залежить від тиску. Для мономолекулярних ($\beta = 1$) — падає з тиском, для трімолекулярних ($\beta = 3$) — зростає.

У бімолекулярних реакціях швидкість хімічного перетворення визначається числом подвійних зіткнень, яке не залежить від тиску, процес поширення полум'я при зміні тиску залишається подібним самому собі: при збільшенні тиску всі просторові і часові масштаби зменшуються пропорційно p^{-1} , при цьому число зіткнень, швидкість теплового руху молекул, швидкість поширення полум'я не змінюються. Ця подібність пламен з бімолекулярними реакціями впливає з молекулярно-кінетичних уявлень.

Середній ефективний порядок реакції горіння в повітрі таких сумішей вуглеводнів, як бензин і гас, приблизно 1,6. Залежність нормальної швидкості від тиску виходить негативною $u_n \sim p^{-0,2}$.

Оскільки $\chi \sim \frac{1}{p}$, то використовуючи (5.40), отримаємо залежність зони горіння від тиску:

$$\delta \sim p^{-\frac{\beta}{2}}. \quad (5.41)$$

Отже, ширина зони завжди обернено пропорційна тиску і залежить від порядку реакції. Для вуглеводневих палив $\delta \sim p^{-0,8}$.

5.4.2 Вплив температури на нормальну швидкість поширення полум'я та ширину зони горіння

Вплив температури впливає з закону Ареніуса (3.3):

$$u_n \sim W(T_b)^{\frac{1}{2}} \sim e^{-\frac{E}{2RT_b}}.$$

При експериментальних дослідженнях прийнято оцінювати вплив температури на швидкість поширення полум'я степеневими залежностями:

$$u_n \sim T^n. \quad (5.42)$$

Для вуглеводнів $n \sim 1,8 - 2$.

Залежність ширини зони горіння від температури, отримана теоретично, виявляється слабкою, так як $\chi \sim T^{1,75}$ і

$$\delta = \frac{\chi}{u_n} \sim \frac{T^{1,75}}{T^{1,9}} \sim T^0, \quad (5.43)$$

тобто, δ є константою. Практика виявляє обернену пропорційну залежність ширини зони від температури.

Склад суміші впливає на нормальну швидкість через температуру горіння T_b і кінетичні параметри, такі, як енергія активації реакції E . Нормальна швидкість поширення полум'я максимальна там, де температура горіння буде найбільшою, тобто поблизу стехіометрії з невеликим зсувом у бік збагачених паливом сумішей. Відому роль відіграє і кінетика хімічних реакцій. Зі зміною вихідного складу суміші, безсумнівно, відбуваються і відповідні зрушення в механізмі і кінетиці хімічних реакцій. Про це свідчить, зокрема, зміна кольору полум'я при горінні вуглеводнів в повітряній суміші від блакитного в збідненій паливом області до зеленого у збагаченій. Колір полум'я визначається випромінюванням збуджених при реакції молекул і радикалів. Нагріті до тієї ж температури продукти згоряння випромінюють значно слабкіше. Отже, випромінювання полум'я в значній мірі пов'язане з кінетикою реакцій. Зміна складу і температури, а отже, і кінетики відбувається неперервно, що викликає неперервну плавну зміну нормальної швидкості.

§ 5.5.

Межі поширення горіння

Відомо, що в горючих сумішах, які сильно розбавлені інертними газами, полум'я не поширюється. На перший погляд здається, що цей факт суперечить теорії, в якій $u_n \sim e^{-\frac{E}{2RT_b}}$, і тому розбавлення суміші повинно призводити тільки до зменшення швидкості полум'я, але не до припинення горіння взагалі. В реальності, однак, цього не спостерігається — горючі суміші горять лише в тому випадку, якщо вміст палива й окислювача

достатній для горіння зі швидкістю не менше декількох сантиметрів в секунду.

По мірі розбавлення u_n падає до деякого мінімального значення, і при подальшому розбавленні, горіння стає неможливим. Ця обставина використовувалося в якості однієї з головних передумов в теоріях горіння, заснованих на уявленні про існування фіксованої температури займання T_i . Концентраційні межі поширення полум'я в цих теоріях здавалися очевидними: якщо в результаті розбавлення суміші температура горіння T_b , виявляється нижче T_i , то горіння газу стає неможливим. Однак розрахунок швидкості полум'я згідно цих теорій приводить до висновку про те, що швидкість полум'я повинна по мірі розбавлення, тобто по мірі зниження T_b , плавно зменшуватися, доходячи до нуля при $T_b = T_i$, що суперечить експериментальним фактам.

Насправді межі горіння обумовлені тепловими втратами в навколишнє середовище і на випромінювання. Частина тепла віддається теплопровідністю через стінки труби. Тепловтрати мають місце головним чином у зоні прогріву і в області продуктів горіння.

Охолодження призводить до зниження температури при віддаленні від зони реакції і до появи відповідного поздовжнього (в напрямку, зворотному поширенню полум'я) потоку теплоти (рис. 5.2). Відведення теплоти із зони реакції до продуктів горіння залежить від швидкості їх охолодження.

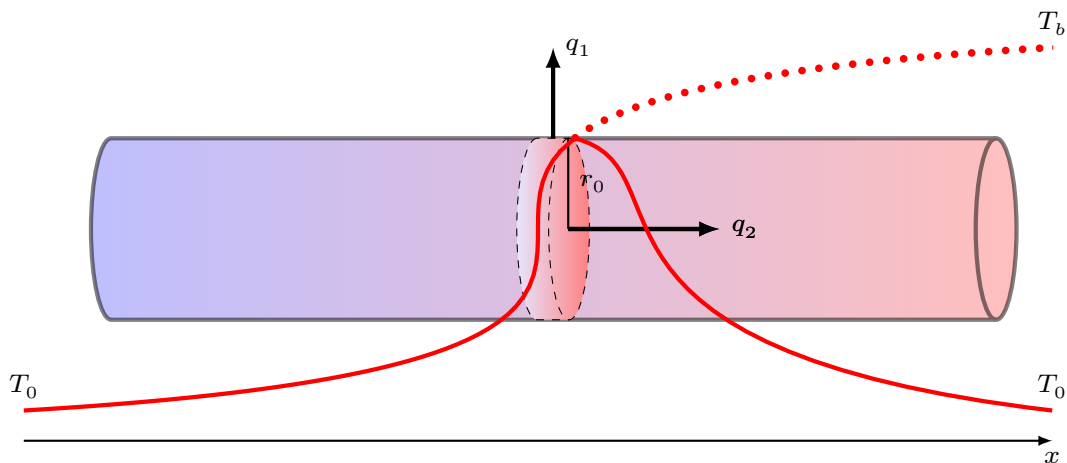


Рис. 5.2. Розподіл температури у фронті полум'я за наявності тепловтрат в навколишнє середовище. Пунктиром показано розподіл температури в відсутність тепловтрат.

З цих причин температура полум'я T'_b в реальних умовах спалювання горючої суміші виявляється менше адіабатичної температури горіння T_b , і відповідно швидкість поширення полум'я за наявності теплових втрат менше нормальної швидкості u_n , що відповідає термодинамічній температурі T_b . Але теплові втрати крізь стінки і втрати випромінюванням, правда в меншій мірі, самі залежать від швидкості поширення полум'я.

Зробимо оцінки теплових потоків від зони прогріву в стінки труби, з якими вона стикається, але і в об'єм, заповнений продуктами згоряння, які охолоджуються. Величину першого з них, можна оцінити за законом Ньютона-Ріхмана¹:

$$\frac{dQ_1^-}{dt} = \alpha S (T'_b - T_0) = \alpha (2\pi r_0) \frac{\chi}{u'_n} (T'_b - T_0),$$

де $S = \delta(2\pi r_0)$ — площа бічної поверхні стінки посудини, шириною, що дорівнює ширині зони горіння δ , крізь яку відбувається тепловіддача, r_0 — радіус труби.

Введемо для зручності, величину потоку, віднесеного до одиниці поверхні фронту полум'я:

$$q_1 = \frac{1}{\pi r_0^2} \frac{dQ_1^-}{dt} = \frac{2\alpha}{r_0} \frac{\chi}{u'_n} (T'_b - T_0). \quad (5.44)$$

Ця величина має розмірність густини тепловго потоку Вт/м².

Густина теплового потоку в зону продуктів, що охолоджуються, згідно закону Фур'є:

$$q_2 = \frac{1}{\pi r_0^2} \frac{dQ_2^-}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dx} = -c_p \rho \chi \frac{dT}{dx}, \quad (5.45)$$

де в останній рівності враховано зв'язок між коефіцієнтами теплопровідності і температуропроводності $\lambda = c_v \rho \chi$.

Оскільки причиною градієнту температури $\frac{dT}{dx}$ в області продуктів згоряння є тепловіддача крізь стінки (за відсутності тепловіддачі через стінки $\frac{dT}{dx} = 0$), то його можна виразити через швидкість зміни температури:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{dT}{dt} \frac{dt}{dx} = \frac{dT}{dt} \frac{1}{u'_n}. \quad (5.46)$$

З (5.5)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha}{c_v \rho} \frac{2\pi r_0}{\pi r_0^2} (T'_b - T_0) = \frac{2\alpha}{c_v \rho r_0} (T'_b - T_0).$$

Підставляючи останній вираз, рівняння (5.46) в (5.45) матимемо:

$$q_2 = \frac{2\alpha}{r_0} \frac{\chi}{u'_n} (T'_b - T_0). \quad (5.47)$$

Порівнюючи (5.47) та (5.44), бачимо, що $q_1 = q_2$, що говорить про те, що два фізично різних процеси мають однаковий вплив на максимальну температуру в зоні горіння.

¹Георг Вільгельм Ріхман (1711 — 1753) — російський фізик.

Енергетичний баланс, який раніше в відсутність тепловтрат записувався у вигляді (5.37)

$$QW(T_b)\tau_r = c_p\rho_0(T_b - T_0), \quad (5.48)$$

в цьому випадку, можна виразити співвідношенням:

$$QW(T_b)\tau_r = c_p\rho_0(T'_b - T_0) + \frac{1}{V}\frac{dQ_1^-}{dt}\tau_r + \frac{1}{V}\frac{dQ_2^-}{dt}\tau_r, \quad (5.49)$$

де, нагадаємо τ_r — час хімічної реакції.

Зробимо наближення, що час реакції $\tau_r \approx t_n$, де t_n — час перебування суміші в зоні горіння, тоді:

$$\tau_r \approx \frac{\chi}{u_n^2}. \quad (5.50)$$

Підставимо (5.50), (5.48), (5.44) та (5.45) в (5.49), матимемо рівняння відносно T'_b :

$$T'_b = T_b - \frac{\beta}{u_n'^2}, \quad (5.51)$$

де $\beta = 4\alpha\chi\frac{T_b - T_0}{c_p\rho_0}$.

З останнього рівняння видно, що температура горіння T'_b залежить від швидкості полум'я u'_n , чим менша швидкість полум'я, тим вище тепловтрати.

Швидкість горіння u_n залежить від температури T'_b , яка фактично досягається в зоні хімічної реакції тем, яка тим нижче, чим більше тепловідвід, а оскільки $u_n \sim W(T'_b)^{\frac{1}{2}}$, то

$$u_n \sim e^{-\frac{E}{2RT'_b}}. \quad (5.52)$$

Будемо вважати, що T'_b мало відрізняється від T_b , тому можна розкласти в ряд під експонентою, вважаючи $\frac{T'_b}{T_b}$ малою величиною:

$$\begin{aligned} u'_n &= Ce^{-\frac{E}{2RT'_b}} = Ce^{-\frac{E}{2RT_b}} e^{-\frac{E(T_b - T'_b)}{2RT_b^2}} = \\ &= u_n e^{-\frac{E(T_b - T'_b)}{2RT_b^2}}. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Таким чином, маємо систему двох рівнянь:

$$\begin{cases} T'_b = T_b - \frac{\beta}{u_n'^2}, \\ u'_n = u_n e^{-\frac{E(T_b - T'_b)}{2RT_b^2}}. \end{cases} \quad (5.54)$$

Проаналізуємо розв'язки цієї системи рівнянь графічно (рис. 5.3). Представимо графічно криву $u'_n(T'_b)$ із (5.53), яка завжди однакова для даної суміші (крива f на рис. 5.3), і залежність $u'_n(T'_b)$ з (5.51) при різних умовах тепловіддачі, тобто при різних константах β (криві $\beta_1, \beta_2, \beta_3$).

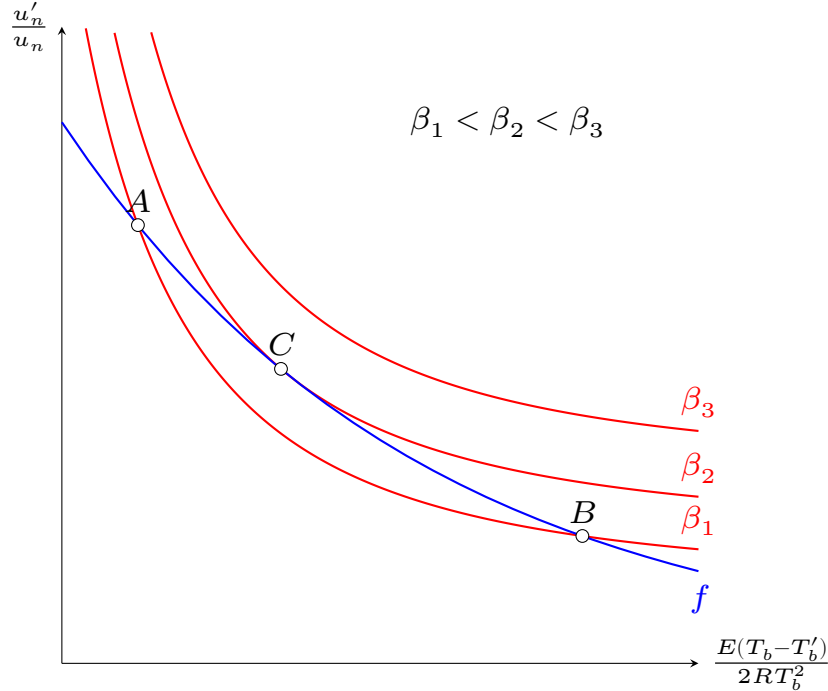


Рис. 5.3. Графічний розв'язок системи рівнянь (5.54)

При малому β крива β_1 має дві точки перетину, тобто, два розв'язки. Нижня точка B відповідає фізично нездійсненним режимам (на відрітку AB збільшення тепловіддачі приводить до підвищення швидкості полум'я). При досить великому β (крива β_3) перетину немає, поширення полум'я неможливе. При деякому $\beta = \beta_*$, криві f та β_2 дотикаються в точці C і швидкість в точці дотику u'_{n*} є граничною.

З умов дотику кривих f та β_2 знайдемо критичне значення β_* , при якому горіння стає неможливим:

$$\beta_* = u'_{n*} \frac{RT_b^2}{E} = u'_{n*} \theta. \quad (5.55)$$

Із (5.51) при цьому впливає, щонайбільше можливе зниження температури дорівнює:

$$T_b - T'_{b*} = \theta. \quad (5.56)$$

Підставивши цей вираз а (5.53), отримаємо найменшу можливу швидкість

$$u'_{n*} = \frac{u_n}{\sqrt{e}} \approx 0,6 \cdot u_n. \quad (5.57)$$

Таким чином, поширення полум'я можливо лише в таких сумішах, температура горіння яких відрізняється від адіабатичної на величину,

меншу, ніж $\frac{RT_b^2}{E}$. При розбавленні суміші, що приводить до T'_b , які менші, ніж T'_{b*} , поширення полум'я неможливе.

Звернемося тепер увагу на те, що в критичні умови входить параметр β , який обернено пропорційний квадрату радіусу трубки $\beta \sim \frac{1}{r_0^2}$ (оскільки коефіцієнт $\alpha \sim \frac{1}{r_0}$). Тобто, зменшення діаметра трубки призводить, до збільшення тепловтрат, а тому повинен існувати критичний діаметр, при якому поширення полум'я в каналі виявляється неможливим.

Явище критичного діаметра було відкрито Г. Деві ще в 1816 р. і що лягло в основу конструкції безпечної шахтарської лампи. У ній мідна сітка з дрібними отворами попереджає можливість поширення полум'я з внутрішнього простору лампи в атмосферу шахти, в якій може міститися метан в кількостях, достатніх для займання.

Критичний діаметр залежить від властивостей горючої суміші і з наведених вище рівнянь, дорівнює $d_* = \frac{\text{const}}{u_{np}}$. Ця оцінка не враховує тепловіддачу випромінюванням, яка домінує (в порівнянні з кондуктивною тепловіддачею) в широких трубках, оскільки ці втрати тепла не залежать від розмірів посудини, а визначаються концентрацією речовин, здатних до випромінюванню. Тим самим врахування втрат енергії на випромінювання призводить до уявлення про концентраційні межі поширення полум'я. Причому, випромінювання включає не тільки рівноважне (теплове) випромінювання, яке визначається температурою гарячих газів, а й хемілюмінесценцією. Більш строгий розгляд проблеми меж поширення полум'я в трубках вимагає врахування додаткових факторів: гідродинаміки течії реагуючого газу, викривлення фронту полум'я, природної конвекції, недогорання поблизу стінок, нестаціонарності тощо. Врахування цих факторів можливе тільки на основі розв'язання просторової спряженої задачі.

Спостережуване світіння полум'я в основному пов'язане з нерівноважними коливальними і обертальними збудженими станами окремих атомів і молекул продуктів реакції — хемілюмінесцентному свіченню. Яскравість хемілюмінесценції може на порядки перевищувати яскравість теплового випромінювання при температурі горіння. За межами зони реакції випромінювання полум'я суто теплове. Хемілюмінесценція дозволяє вимірювати швидкості реакцій, концентрації деяких речовин тощо.

При поширенні полум'я в закритих посудинах тиск зростає по мірі вигорання речовини, тому зони продуктів реакції, в яких реакція відбулася раніше, піддаються додатковому стисненню і температура в цих областях виявляється значно вище, ніж в зонах, в яких реакція відбулася пізніше (Мах-ефект). У середньому по судині температура дорівнює T_b . Візуально ефект проявляється в різкому підвищенні інтенсивності світіння в центрі посудини (при ініціюванні хвилі горіння в центрі) при наближенні фронту полум'я до стінок посудини. Умовою даного ефекту служить: час вирів-

нювання тиску в об'ємі посудини набагато менше часу вигорання горючої суміші, який набагато менший, ніж час вирівнювання температури. Цей ефект не має місце в процесах з постійним тиском ($p = \text{const}$).

§ 5.6. Фактори, які впливають на стабільність фронту полум'я

В теорії поширення ламінарного полум'я було зроблене припущення, що його фронт є плоским. Однак, в роботах Дар'є та Ландау [15] було вказано на те, що плоский тонкий фронт полум'я абсолютно нестійкий по відношенню до будь-яких найменших збурень його поверхні і має зазнавати викривлень. Швидкість росту цих викривлень залежить від перепаду тисків і не залежить від коефіцієнтів теплопровідності, в'язкості і дифузії. Цей результат відомий як *парадокс Дар'є-Ландау*, оскільки експерименти показують, що плоский фронт полум'я стійкий в досить широкому інтервалі різних параметрів.

Приймалися численні спроби вирішити цей парадокс. Одна з таких спроб – напівемпіричний підхід Маркштейна¹ – припускає, що при викривленні за рахунок збурень фронту полум'я, швидкість поширення полум'я в виступах (повернутих до реагентів) буде зменшуватися, якщо коефіцієнт температуропровідності більше коефіцієнта дифузії. Цей процес вирівнює малі відхилення, забезпечуючи стійкість фронту. В теорії Маркштейна не розглядається конкретна кінетична схема реакції горіння. Передбачається, що всі реакції йдуть у фронті полум'я і протікають миттєво. Крім того, постулюється, що швидкість полум'я залежить від кривизни фронту за певним законом. В цьому якраз і полягає напівемпіричний характер теорії Маркштейна. Ця теорія доповнює рішення Дар'є-Ландау, дозволяючи розглянути випадок довільних довжин хвиль збурень, але не пояснює суттєвого впливу коефіцієнтів переносу на стійкість.

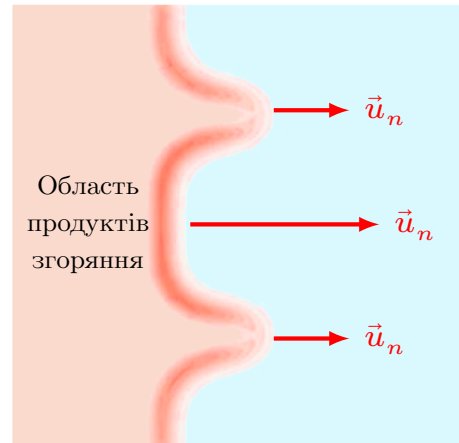


Рис. 5.4. Стабілізація фронту полум'я

Іншим стабілізуючим ефектом є міркування, висловлені ще Льюїсом і Ельбі [16]. Це ефект стабілізуючого впливу теплопровідності на фронт полум'я. Увігнута частини фронту полум'я (по відношенню до суміші реагентів), потрапляє в область з більш низькою температурою, а випукла частина фронту полум'я потрапляє в область з більш високою температурою. Так як швидкість поширення полум'я зростає зі збільшенням

¹Markshtein G. H. Experimental and theoretical studies of flame-front stability, – J. Aeronaut. Sci. 1051, Vol. 18, No 3, P. 199 – 209.

температури, то випуклі ділянки фронту полум'я, які пішли вперед, будуть мати швидкість меншу за швидкість поширення полум'я, а ті ділянки, які відстали, будуть наздоганяти фронт полум'я. Отже, залежність швидкості полум'я від температури буде стабілізувати плоский фронт полум'я (див. рис. 5.4).

З іншого боку швидкість поширення полум'я також зростає зі збільшенням концентрації реагентів. Тому ті ділянки фронту полум'я, які пішли вперед потрапляють в область з підвищеною концентрацією реагентів, а ті ділянки фронту полум'я, які відстали від фронту, потрапляють в область з більш низькою концентрацією реагентів. В результаті швидкість ділянок фронту полум'я, що пішли вперед будуть зростати, а з ділянок фронту полум'я, які відстали, будуть зменшуватися. Це вказує на те, що залежність швидкості полум'я від концентрації є фактором, що дестабілізує плоский фронт полум'я.

Таким чином, можна зробити висновок про стабілізуючий характер теплопровідності і дестабілізуючий характер дифузії на плоский фронт полум'я. Теплопровідність призводить до зменшення малого викривлення полум'я, а дифузія дестабілізує фронт. При $Le > 1$ фронт може сильно викривитись, полум'я може розбитися на окремі незв'язані між собою ділянки.

§ 5.7. Методи вимірювання швидкості полум'я



Рис. 5.5. Конус полум'я в пальнику (фото)

Перші спроби виміряти швидкість поширення полум'я були здійснені Бунzenом¹ і відносяться до середини XIX ст. Швидкість поширення полум'я визначалася ним за методом проскоку. Сутність цього методу полягає в тому, що швидкість поширення полум'я вважалась рівною такій швидкості витікання речовини через невеликий отвір в посудині, при якій полум'я проскакує всередину судини. Згодом, використовувався також метод відриву: швидкість поширення полум'я прирівнювалася до швидкості потоку, при якій полум'я зривалося з пальника. Величини, що визначаються таким чином істотно відрізняються від істинної швидкості поширення полум'я. Як умови проскоку, так і умови зриву залежать від багатьох обставин і тому не дають підстав ототожню-

¹Роберт Вільгельм Бунзен (1811 — 1899) — німецький хімік-експериментатор.

вати швидкість потоку і швидкість поширення полум'я.

У полум'ї пальника Бунзена легко можна розрізнити дві зони, які слабо світяться (рис. 5.5): внутрішній конус блакитного кольору і зовнішню оболонку, яка називається зовнішнім конусом, яка має звичайно блідо-фіолетовий колір.

У внутрішньому конусі відбувається нагрівання газоповітряної суміші, яка запалюється і згорає в тонкій зоні, що оточує конусоподібний фронт займання. Однак повністю тут газ згоріти не може, так як до нього підмішана лише частина повітря, необхідного для згорання. Догорання газу відбувається в зовнішньому конусі, тобто там, де здійснюється контакт продуктів неповного горіння з повітрям, що дифундує з атмосфери (з вторинним повітрям).

Основоположником сучасної методики визначення швидкості поширення полум'я по праву може бути названий фізик В. О. Міхельсон¹. У дисертаційній роботі «Про нормальну швидкість поширення полум'я в гримучих газових сумішах» (1890 р.) він відзначив необхідність вимірювання дійсної поверхні полум'я, сформулював принципи вимірювання швидкості полум'я і обґрунтував метод вимірювання нормальної швидкості на пальнику.

Вимірювання швидкості поширення полум'я методом пальника

При визначенні швидкості поширення полум'я методом пальника його на зрізі створюється полум'я попередньо перемішаної однорідної суміші (рис. 5.6). Суміш запалюється у країв пальника і поширюється до центру, утворюючи симетричний конус полум'я. Розмір пальника і швидкість потоку встановлюються такими, щоб забезпечити докритичне число Re і ламінарний потік.

Товщина полум'я в ламінарному потоці становить, як правило, доли міліметра, і тому полум'я над пальником можна розглядати як нескінченно тонкий конус. Якщо поверхню полум'я $S_{\text{пол}}$ відома, неважко підрахувати об'ємну витрату суміші dV/dt , яка проходить через цю поверхню:

$$\frac{dV}{dt} = S_{\text{пол}} u_n. \quad (5.58)$$

З іншого боку, витрату суміші можна визначити, знаючи площу перерізу трубки пальника $S_{\text{труб}}$ та середню швидкість потоку газу w_f :

$$\frac{dV}{dt} = S_{\text{труб}} w_f, \quad (5.59)$$

¹Володимир Олександрович Міхельсон (1860 — 1925) — російський фізик і геофізик, метеоролог, професор московського університету, учень О. Г. Столетова

звідки

$$u_n = w_f \frac{S_{\text{труб}}}{S_{\text{пол}}}. \quad (5.60)$$

Це співвідношення називається принципом Міхельсона.

Знайдена таким чином величина u_n є середньою для всього конуса. Для визначення місцевої величини слід використовувати відповідний елемент поверхні:

$$u_n = w_f \sin \theta. \quad (5.61)$$

Середня швидкість поширення, для більшої частини факелу несуттєво відрізняється від місцевих величин. Суттєва різниця спостерігається лише при вершині конуса, де із-за сприйнятливих умов тепловідводу завжди є точка де $u_n = w_f$.

Особливою точкою (лінією) є також нижня кромка конуса, із-за тепловідводу до стінок пальника, а також із-за, що ця область є запалювальною, яка стабілізує

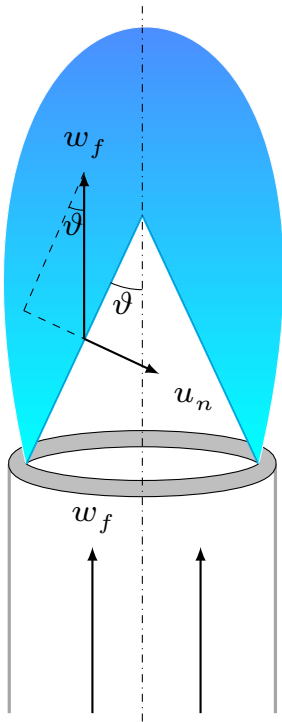


Рис. 5.6. Конус полум'я в пальнику полум'я. (схема)

В конусі полум'я збагаченої паливом суміші використовується не все паливо, тому по мірі змішування його з повітрям виникає вторинне горіння. Полум'я над пальником має чітку поверхню горіння початкової однорідної суміші і розмиту область дифузійного горіння (область догорання).

Вимірювання швидкості поширення полум'я методом бомбового калориметру постійного об'єму

У методі бомбового калориметру постійного обсягу горюча суміш підпалюється в центрі сферичного герметичного об'єму. По мірі поширення полум'я зростає тиск в об'ємі, а також зростає температура продуктів згорання і вихідної горючої суміші із-за адіабатичного стиснення.

Збільшення температури викликає зростання швидкості горіння при просуванні полум'я від центру до стінки. У цьому методі безперервно фіксуються положення фронту полум'я і тиск в об'ємі.

Швидкість горіння визначається із виразу:

$$u_n = \left(1 - \frac{R^3 - r^3}{3P\gamma r^2} \frac{dp}{dr} \right) \frac{dr}{dt}. \quad (5.62)$$

де $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ — для суміші реагентів,
 p — тиск суміші в момент часу t ,

r — радіус полум'я в момент часу t ,

R — радіус посудини бомбового калориметру.

§ 5.8.

Горіння в турбулентному потоці

Горіння в ламінарному потоці здійснюється в численних інжекційних пальниках різних приладів, опалювальних печей, секційних котлів з малою поверхнею нагріву та інших приладів, що працюють з низькими тепловими навантаженнями. При роботі пальників із значними і високими тепловими навантаженнями (пальники промислових котлів, печей, сушарок тощо) горіння, як правило, відбувається при турбулентному русі газоповітряної суміші. При переході ламінарного потоку в турбулентний, гладкий конусний фронт полум'я внаслідок вихрового руху і пульсації починає розмиватися і втрачати чітку конусну форму. При цьому спостерігаються два характерні види горіння, що відповідають дрібномасштабній і великомасштабній турбулентності. При дрібномасштабній турбулентності, що не перевищує товщини зони ламінарного горіння, конусний фронт полум'я зберігає свою форму і залишається гладким, хоча товщина зони горіння збільшується. Якщо ж масштаб турбулентності кілька перевищує товщину зони нормального горіння, поверхня конусного фронту горіння стає нерівною і хвилястою. Це веде до збільшення сумарної поверхні фронту горіння і, як наслідок, до здатності одночасного спалювання великих кількостей горючої суміші на одиницю поперечного перерізу потоку.

Перехід від ламінарного до турбулентного полум'я відбувається при збільшенні швидкості потоку, як показано на рис. 5.7.

Наочною ілюстрацією відносної зміни турбулентної швидкості поширення полум'я в залежності від критерію Рейнольдса є дані, наведені на рис. 5.8.

Крива графіка показує, що швидкість поширення полум'я не залежить від швидкості потоку при ламінарному русі газоповітряної суміші і починає різко збільшуватися при переході до турбулентному руху. При великомасштабній турбулентності, що значно перевищує товщину зони ламінарного горіння, хвилювання поверхні фронту полум'я досягає такої величини, що від нього починають відриватися окремі невеликі частини палючої суміші, що подрібнюється наступними пульсаціями. Фронт полум'я

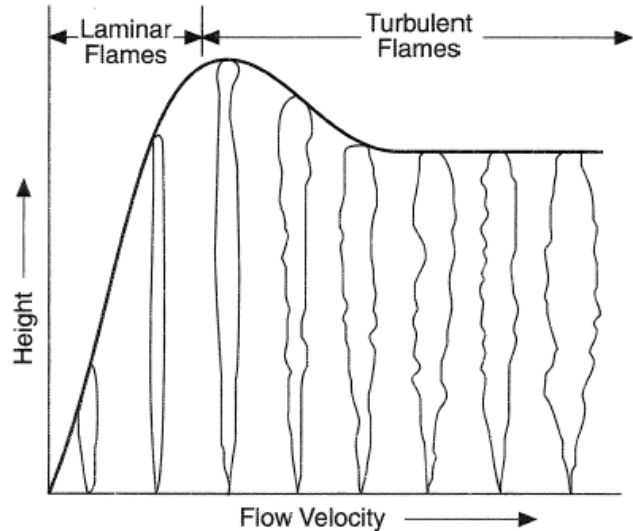


Рис. 5.7. Залежність висоти факелу від швидкості потоку

при цьому втрачає свою цілісність і перетворюється в систему окремих ділянок горіння у вигляді частинок горючої суміші, що згорають в потоці. Таким чином, при великомасштабній турбулентності (створюваної як турбулентним потоком, так і самим процесом горіння) поверхню фронту полум'я, що складається з поверхні всіх палаючих часток, збільшується, приводячи до різкого зростання швидкості поширення полум'я. Сприяє цьому і те, що в даному випадку може відбуватися не тільки фронтове горіння, що розповсюджується зі швидкістю u_n , але і об'ємне, що виникає за рахунок турбулентних пульсацій розпечених продуктів горіння в суміш реагентів.

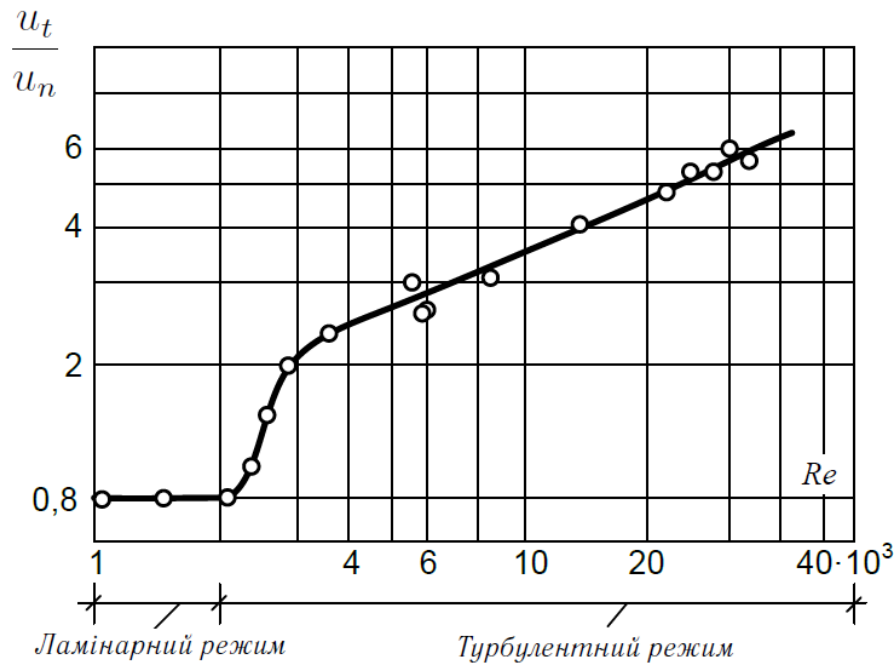


Рис. 5.8. Залежність швидкості поширення полум'я газоповітряної суміші від числа Re

Отже, сумарна швидкість поширення полум'я при великомасштабній турбулентності визначається тим чи іншим поєднанням елементів фронтового і об'ємного горіння. Турбулентну швидкість поширення полум'я у фронтовій моделі горіння визначають наступною емпіричною залежністю:

$$u_t = u_n \sqrt{1 + B \left(\frac{\omega'}{u_n} \right)^2}, \quad (5.63)$$

де u_t — швидкість розповсюдження полум'я в турбулентному потоці,

u_n — нормальна швидкість поширення полум'я,

ω' — середньоквадратична пульсаційна швидкість, яка залежить від швидкості притоку,

$B \approx 1$ — коефіцієнт, який залежить від фізико-хімічних властивостей суміші.

Ця формула показує, що при відсутності пульсації турбулентна швидкість горіння стає рівною нормальній швидкості поширення полум'я u_n .

І навпаки, якщо пульсації швидкості значно перевищують нормальну, турбулентна швидкість горіння слабо залежить від фізико-хімічних властивостей горючої суміші, тобто від u_n .

§ 5.9. Відрив і проскок полум'я. Стійкість горіння

При горінні газоповітряних сумішей в ламінарному потоці стійкою частиною конусу полум'я є тільки його нижня периферійна частина, що прилягає до кромки вогневого каналу пальника. Пояснюється це тим, що в цьому місці фронт полум'я за рахунок гальмуючої дії стінки каналу стає горизонтальним. Останнє призводить до того, що на цій ділянці фронту відбувається повна компенсація швидкості газоповітряного потоку швидкістю поширення полум'я, так як в цьому місці $\cos \varphi = 1$. Рівності швидкостей $u_n = w_f$ відповідає і те, що зниження швидкості поширення полум'я за рахунок охолодження суміші стінкою каналу супроводжується одночасним зниженням швидкості потоку поблизу стінки. На всій іншій конусній ділянці фронту полум'я компенсація має частковий характер і здійснюється тільки в напрямку, нормальному до фронту горіння. Друга складова залишається нестійкою і зносить точку займання від основи конуса до його вершини. Таким чином, стабілізація конусу горіння обумовлюється наявністю постійного джерела запалювання у вигляді кільцевого паска, без якого решта фронту була б знесена потоком газоповітряної суміші. При переході ламінарного режиму руху в турбулентний, ширина запалюючого паска починає зменшуватися, поки не стане мізерно малою. У цьому випадку стійкість фронту горіння порушується, і полум'я починає відриватися від кромки пальника. Навпаки, при надмірному зниженні форсування пальника, швидкість поширення полум'я в кільцевій пристінній області може перевищувати швидкість потоку, і полум'я починає втягуватися всередину сместителя пальника. Перший випадок отримав назву відриву полум'я, а другий — проскоку, або зворотного удару полум'я.

Контрольні запитання

1. Чому в зоні прогріву можна не враховувати хімічну реакцію?
2. Оцініть товщину зони хімічної реакції полум'я.
3. Чому швидкість полум'я, яке поширюється по нерухомому газу, називається нормальною та ламінарною?
4. Чи є ламінарна швидкість горіння фізико-хімічною характеристикою суміші, або її значення залежить також від конструкції пальника?

Задачі

1. У якій суміші швидкість горіння більше:
 $\text{H}_2 + (0.21 \text{ O}_2 + 0.79 \text{ He})$;
 $\text{H}_2 + (0.21 \text{ O}_2 + 0.79 \text{ Ar})$?

Детонація в газах

Дефлаграційний режим горіння обумовлюється нагріванням, що відбувається шляхом безпосередньої передачі теплоти від палаючої суміші до суміші реагентів. Поряд з таким режимом можливий і зовсім інший механізм поширення горіння, пов'язаний з ударними хвилями. Ударна хвиля викликає при своєму проходженні нагрівання газу, при цьому температура газу позаду хвилі вище, ніж попереду неї. Якщо інтенсивність ударної хвилі досить велика, то викликане нею підвищення температури може виявитися достатнім для того, щоб в газі могло початися горіння. Ударна хвиля при своєму русі буде тоді підпалювати газову суміш, тобто горіння буде поширюватися зі швидкістю, що дорівнює швидкості ударної хвилі, яка набагато швидше, ніж при звичайному горінні. Такий механізм поширення горіння називають детонацією.

§ 6.1. Історія відкриття та особливості детонаційного режиму горіння в газах

Відкрили ефект детонації Маляр і Ле-Шательє в 1881 році, та незалежно від них Вертіло і В'єй, причому набагато пізніше, ніж почалися дослідження повільного горіння. Вони вивчали поширення полум'я в трубах, наповнених займистими газовими сумішами, розслідуючи за завданням гірничопромислової організації причини великих катастроф в вугільних шахтах Франції і Бельгії. Було виявлено, що при деяких умовах полум'я поширюється по трубі з величезними швидкостями 2 — 5 км/с.

Дослідники зацікавилися питанням, який фізичний процес забезпечує горіння з настільки великою швидкістю, адже теплопровідність і дифузія, що обумовлюють дефлаграційний режим, не могли пояснити надзвукових швидкостей детонації. Маляр і Ле-Шательє знайшли вірний шлях, відвівши стисненню газу головну роль в поширенні детонаційного горіння.

Ними було виявлено, що детонація в трубі зазвичай виникає, якщо горіння починається біля закритого кінця труби. В цьому випадку у продуктах горіння підвищується не тільки температура, а й тиск. Не маючи виходу назад від фронту полум'я, продукти розширюються вперед,

в сторону свіжої суміші. Фронт полум'я діє на неї як поршень і жене по свіжій суміші ударну хвилю. Остання, випереджає такий «поршень», посилюючись, ударна хвиля може нагріти суміш до температури займання і тоді в ній може виникнути детонація, тобто, у детонаційній хвилі займання горючої суміші відбувається в результаті нагрівання її ударною хвилею. Слідом за фронтом ударної хвилі починається реакція горіння суміші. Температура зростає в порівнянні з температурою за ударною хвилею внаслідок виділення енергії і перетворення хімічної енергії суміші в теплоту. Реакція прискорюється і протікає до кінця. Зона реакції виявляється прив'язаною до ударної хвилі. Разом вони утворюють єдиний комплекс, який як ціле поширюється по вихідній суміші зі швидкістю близькою теплової швидкості продуктів горіння (тобто, близькою до швидкості звуку в них), як і в звичайній ударній хвилі. Тиск в продуктах детонації газових сумішей атмосферного тиску становить 10 — 60 атм.

У 1890 році російський вчений В. А. Міхельсон, спираючись на роботи Гюгоньо по ударним хвилям, вивів рівняння для поширення детонаційної хвилі і отримав вираз для швидкості детонації. Подальший розвиток теорії було виконано Чепменом в 1899 році і Жуге в 1905 році. У теорії Чепмена-Жуге, детонаційна хвиля розглядалася як поверхня розриву, а умову для визначення швидкості детонації (умова Чепмена-Жуге), було введено як постулат.

У 1940-і роки Я. Б. Зельдович розробив теорію детонації [13], в якій враховується кінцевий час перебігу хімічної реакції слідом за нагріванням речовини ударною хвилею. У цій моделі умова Чепмена-Жуге отримала ясний фізичний зміст як правило відбору швидкості детонації, а сама модель була названа моделлю ZND — за іменами Зельдовича, Неймана і Дерінга, так як незалежно від нього до схожих результатів прийшли фон Нейман в США і Дерінг в Німеччині.

§ 6.2. Детонаційна адіабата

Як і у випадку дефлаграційного режиму горіння, хвилю детонації також розглядають як гідродинамічний розрив, для якого справедливі рівняння (5.3) – (5.5). Однак у випадку детонації тиск поза розривом і перед ним тепер різні. К впливає з цих рівнянь, тиск за детонаційною хвилею дорівнює:

$$p_1 = p_0 + j_0^2 (v_0 - v_1), \quad (6.1)$$

де $j_0 = \rho_0 u_0$ – потік густини займистої суміші (масова швидкість).

Швидкість хвилі детонації $u_0 = D$ визначається нахилом прямої $p_1(v_1)$ на площині pV формулою, впливає з (6.1):

$$D = v_0^2 \frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}. \quad (6.2)$$

Детонаційний розрив характеризується детонаційною адіабатою:

$$h - h_0 = \frac{1}{2}(p_1 - p_0)(v_1 + v_0). \quad (6.3)$$

На відміну від ударної хвилі, яка поширюється з тією ж швидкістю, що і детонаційна, детонаційна адіабата не проходить через точку $O(p_0, v_0)$ початкового стану газу. Детонаційна адіабата завжди розташована над ударною оскільки при горінні розвивається висока температура і тиск газу збільшується в порівнянні з тим, який мав би неспалений газ при тому ж питомому об'ємі.

На рис. 6.1 в площині pv_1 зображені ударна (синя) та детонаційна (червона) адіабати, які відповідають тому ж самому стану газу перед вибухом.

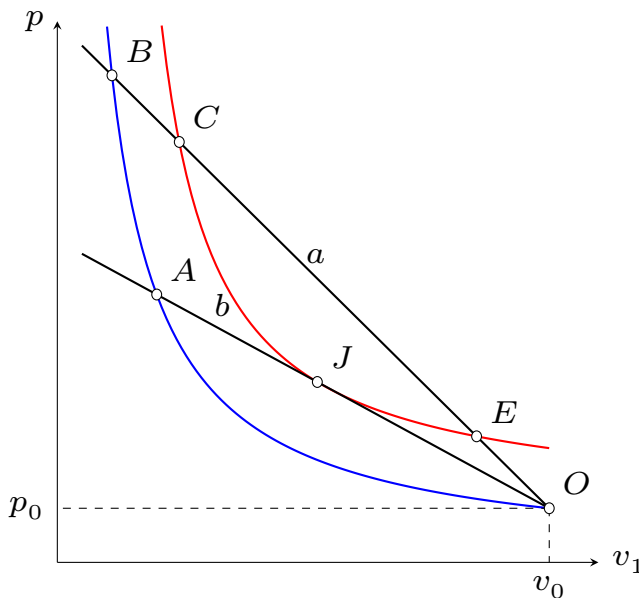


Рис. 6.1. Пояснення детонації

На рис. 6.1 проведено дві прямі які задовольняють рівнянням (6.2), що відповідають двом різним швидкостям детонації. Одна з них, b , яка тільки дотикається детонаційної адіабати в т. J , відповідає мінімально можливій швидкості хвилі D_{\min} .

Простежимо тепер за ходом зміни стану речовини уздовж шару кінцевої ширини, яким є детонаційна хвиля. Передній фронт детонаційної хвилі являє собою справжню ударну хвилю в газі (в вихідній займистій суміші). У ній речовина піддається стисненню і нагріванню, що переводить його із стану O в

стан, що зображується точкою B на ударній адіабаті газу. У стисненій речовині починається хімічна реакція, по мірі протікання якої стан речовини зображується точкою, яка пересувається вниз по прямій a при цьому виділяється теплота, газ розширюється, а його тиск падає. Так триває до тих пір, поки не закінчиться горіння і не виділиться вся теплота реакції. Цьому моменту відповідає точка C , що лежить на детонаційній адіабаті, і зображує кінцевий стан продуктів горіння.

Що ж стосується нижньої точки E перетину a з детонаційною адіабатою, то вона виявляється недосяжною для газу, в якому горіння викликано його стисненням і розігріванням в ударній хвилі. Таким чином, ми приходимо до важливого результату, що детонації відповідає не вся крива детонаційної адіабати, а лише її верхня частина, що лежить над точкою J , в якій адіабата дотикається прямої b .

При меншій швидкості, тобто при меншому нахилі прямої (6.2), остання не перетинає детонаційну адіабату. При $D < D_{\min}$ стан з повним виділенням хімічної енергії Q не досягається, а тому детонації не виникає.

Однак, рівняння (5.3) – (5.5), що описують детонаційну хвилю (з урахуванням внутрішніх процесів в шарі горіння), в принципі не відрізняються від рівнянь, що описують ударну хвилю, і тому вони не дозволяють визначити, який же з можливих швидкостей має детонаційна хвиля, яка спостерігається на практиці, тобто яким має бути нахил кривої (6.2). Для вирішення цього питання необхідно залучати якісь додаткові міркування. Свого часу Чепмен (1899) і Жуге (1905) висловили гіпотезу про те, що реально завжди встановлюється детонаційний режим з мінімальною швидкістю поширення D_{\min} , в якому пряма (6.2) не перетинає детонаційну адіабату, а лише дотикається до неї в точці J . Цій точці з відповідними тиском і питомим об'ємом відповідає кінцевий стан продуктів згоряння безпосередньо за детонаційною хвилею. Ця гіпотеза добре підтверджується дослідом і була беззастережно прийнята в науці про детонацію. Точку J називають точкою Чепмена-Жуге.

Стан, що відповідає мінімальній швидкості хвилі, має таку властивість, що детонаційна хвиля, що поширюється по газоподібним продуктам згоряння зі швидкістю звуку, яка властива цим продуктам при їх температурі. Умовно, це впливає так, що продукти впливають з детонаційного розриву зі швидкістю звуку:

$$u_1 = c_1, \quad (6.4)$$

де c_1 – швидкість звуку в продуктах згоряння.

Оскільки рівняння детонаційної адіабати є наслідком одних лише необхідних законів збереження маси, імпульсу і енергії (застосованих до початкового і кінцевого станів палаючого газу), то ясно, що на цю ж криву повинні лягти точки, що зображують стан продуктів реакції також і при всякому іншому режимі горіння, в якому зону горіння можна розглядати як поверхню розриву. З'ясуємо тепер, який саме фізичний зміст інших ділянок детонаційної кривої.

Нехай спочатку займиста суміш знаходиться в стані при певному тиску і питомому об'ємі, який відповідає точці O (див. рис. 6.2). Проведемо через точку O вертикальну і горизонтальну прямі OA і OB і дві дотичні OC і OD до детонаційної адіабати. У точках дотику C та D похідна $\frac{dj_0^2}{dp_1} = 0$. Звідси випливає, що в цих точках $u_1 = c_1$. Над точками дотику $u_1 < c_1$, а під ними $u_1 > c_1$.

Точки C , A , B та D розділяють детонаційну адіабату на п'ять частин.

Частина кривої, що лежить над точкою C , відповідає режиму сильної детонації, оскільки вона являється точкою Чепмена-Жуге. При проходженні газу через хвилю його швидкість зменшується від надзвукової до

дозвукової відносно фронту.

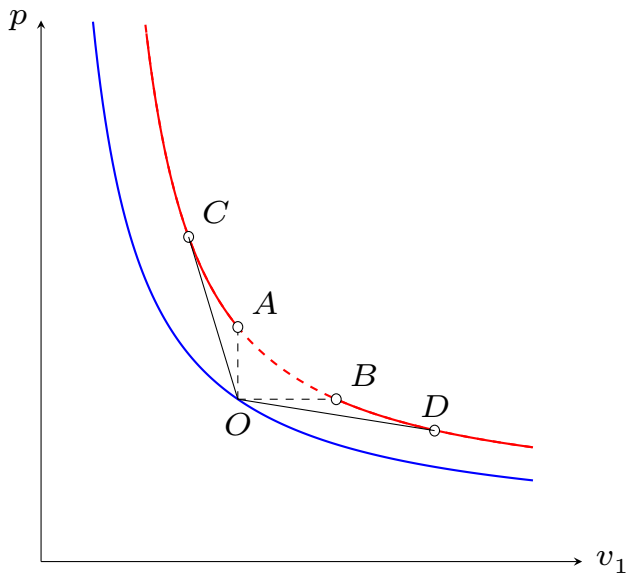


Рис. 6.2. Режими горіння

Ділянка CA називається слабкою детонацією. Швидкість газу при переході через фронт зменшується, але залишається надзвуковою. Слабка детонація реалізується випадково за умови дуже швидкої хімічної реакції. У більшості ж експериментальних умов реалізується хвиля Чепмена-Жуге, яка має мінімальну можливу швидкість.

Ділянка BD називається слабкою дефлагацією. При проходженні хвилі слабкої дефлагації, газ прискорюється від дозвукової швидкості до іншої більш високої, але теж дозвукової швидкості відносно фронту. Режими горіння, що відпо-

відають режиму дефлагації, але з високими швидкостями горіння завдяки дії турбулентності, спостерігаються у всіх інженерних і технічних пристроях, а також при аварійних вибухах газових сумішей. Швидкість горіння при цьому є функцією багатьох величин, що залежить від характеристик потоку.

Частина кривої, що лежить під точкою D — режим сильної дефлагації. При проходженні газу через зону горіння швидкість газу збільшується від дозвукової до надзвукової, що неможливо за умови постійного перерізу, але може реалізуватися в спеціальних соплах. В експериментах цей режим не реалізується.

Ділянка AB зовсім не має ніякого фізичного сенсу, оскільки на цій ділянці маємо $p_1 > p_0$, $v_1 > v_0$ і тому потік речовини j виявляється уявним (див. рівн. (6.1)).

Вимушене займання

Зазвичай, горюча суміш газів, в якій можливе поширення хвилі реакції горіння, перебуває поза межами самозаймання. Для того щоб ініціювати процес, необхідне стороннє джерело теплової енергії. Це і називається вимушеним займанням, або запалюванням. Запалювання може бути здійснено різними способами:

- розжареним тілом,
- гарячим газом,
- електричною іскрою або дугою,
- ударної хвилею,
- ініціювання реакції за рахунок каталітичної дії речовин, тощо.

Дослідження процесів запалювання дозволило встановити, що займання залежить від ряду особливостей

- джерела займання,
- суміші.

Для запалювання нагрітим тілом важлива температура тіла, його розміри, відносний рух, каталітичні ефекти, що залежать від матеріалу тіла, тощо. При іскровому запалюванні визначальним є потужність іскри, розміри іскрового проміжку, розміри, форма і матеріал електродів, характер розряду, рух газів тощо.

Що ж стосується характеристики суміші, то визначальними є її

- склад,
- тиск,
- і температура.

Кожній суміші властива певна область концентрацій, в якій джерело підпалювання може ініціювати процес займання. Межі цієї області називаються межами займання. Нижня межа займання відповідає суміші збідненої паливом, верхня межа займання — збагачена паливом (рис. 7.1).

При збільшенні потужності джерела, що ініціює займання в посудинах достатньо великих розмірів межі займання прямують до певних значень концентрацій, за межами яких суміш неможливо запалити ніяким джерелом — це критичні межі займання, по суті концентраційні межі

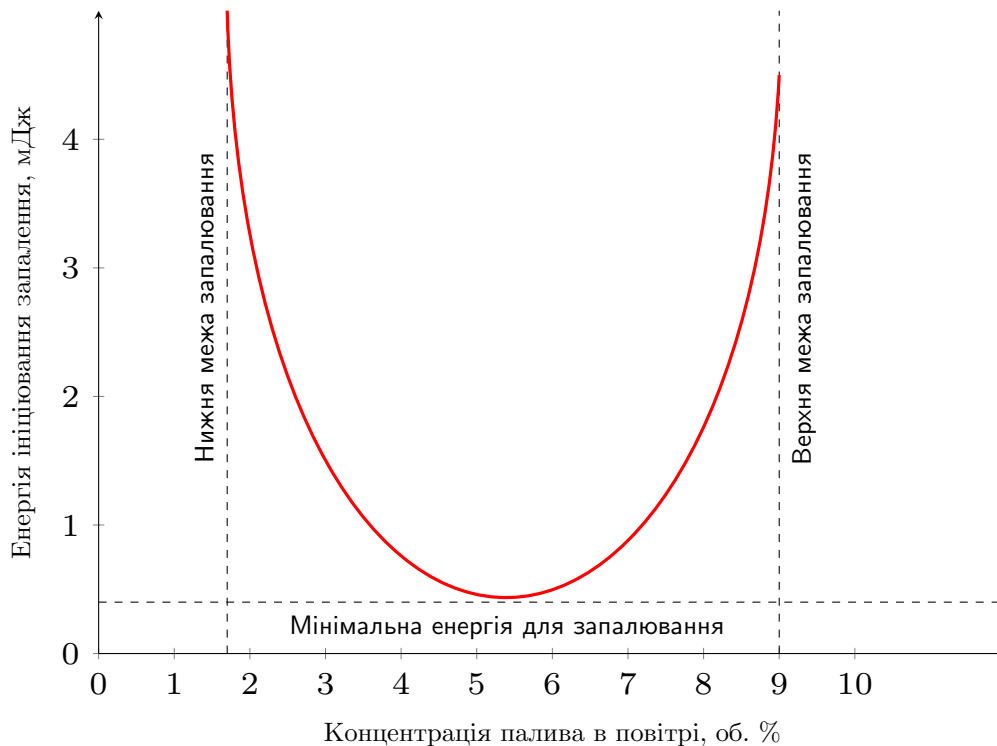


Рис. 7.1. Схематичний графік критичної кривої займання

поширення полум'я. Вони не залежать від характеристик ані джерела займання, ані посудини, в якій знаходиться суміш, і їх можна розглядати як фізико-хімічну характеристику суміші. Для заданого палива і окислювача вони залежать лише від фізичних умов — тиску і температури.

Для кожної бікомпонентної суміші при заданих умовах існує така мінімальна енергія, яка нездатна запалити суміш навіть оптимальних для займання концентрацій (мінімум на рис. 7.1).

Явище запалювання має багато спільного з процесами самозаймання, оскільки в обох випадках вирішальну роль, як правило, відіграють екзотермічні хімічні реакції; однак запалювання, процес складніший, оскільки вимагає додаткового підведення енергії від стороннього джерела. З іншого боку, роль запалювання зводиться до створення в суміші стійкого фронту горіння, здатного поширюватись в суміші без підтримки ззовні, а, отже, воно може розглядатися з позицій теорії поширення полум'я. Саме тому в якості критерію запалювання і приймається факт поширення полум'я від місцевого осередку на весь об'єм.

§ 7.1. Якісна теорія запалювання нагрітим тілом

Якісно механізм запалювання від нагрітого тіла можна уявити наступним чином. Нехай нагріте тіло має температуру T_1 . У інертному середовищі, що межує з цим тілом, розподіл температури має вигляд експоненціально спадаючої кривої (крива $T_1 A_1$ на рис. 7.2). Якщо ж суміш здатна до екзотермічної реакції, то температурна крива за рахунок додаткового тепла реакції пройде трохи вище (крива $T_1 A'_1$ на рис. 7.2). Якщо

підвищити температуру тіла до T_2 , то у інертному середовищі розподіл температури буде знову подібним до кривої $T_1 A_1$, але градієнт температури $\frac{\partial T}{\partial x}$ буде трохи більшим більшим градієнтом (крива $T_2 A_2$ на рис. 7.2). Однак, в реакційно-здатному середовищі, внаслідок того що виділення з підвищенням температури зростає і швидкість реакції згідно закону Арреніуса, крива буде не такою крутою, тобто градієнт температури $\frac{\partial T}{\partial x}$ буде трохи меншим.

Зрозуміло, що підвищенням температури можна домогтися того, щоб падіння температури поблизу джерела не відбувалося, тобто тобто градієнт температури $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ (крива $T_2 A'_2$ на рис. 7.2).

Якщо температуру T тіла підвищити ще, то температура реакційно-здатного середовища буде зростати по міру віддалення від тіла. Це і є процес займання. Температура нагрітого тіла в другому випадків є критичною температурою запалювання, аналогічною по фізичному змісту температурі самозаймання.

На підставі таких міркувань Я. Б. Зельдович запропонував граничну критичну умову займання:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (7.1)$$

Така умова (рівність нулю градієнта температур у поблизу поверхні нагрітого тіла) означає, що припиняється тепловий потік від стінки в суміш, а, отже, в подальшому визначальними стануть лише умови в шарі суміші газу, що прилягає до джерела запалювання. При такій умові, джерело займання втрачає головну роль.

При запаленні нагрітим тілом температура його поверхні може й перевищувати температуру самозаймання, однак запалювання не відбується. Справа в тому, що поблизу поверхні температура швидко падає, а концентрація палива зменшується. Баланс теплоти при цьому менш сприятливий, ніж при самозайманні. Гранична критична температура запалювання виявляється вищою температури самозаймання. Ця різниця

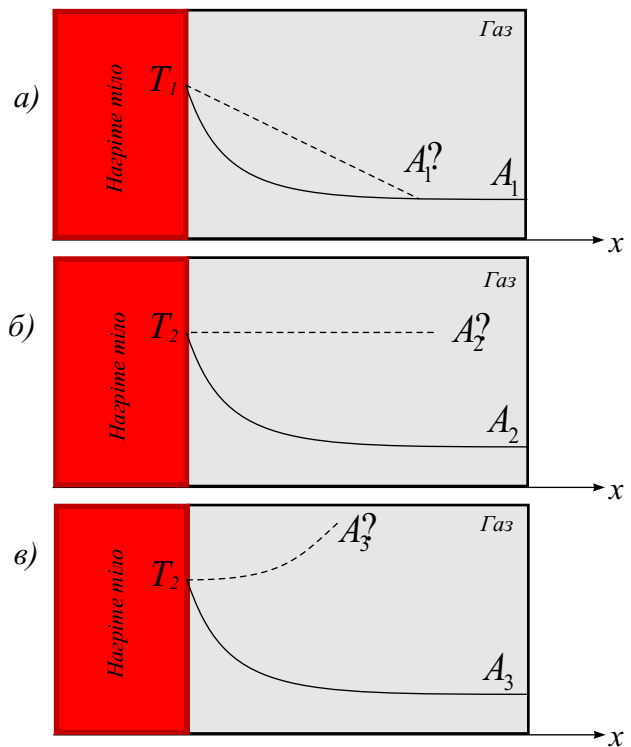


Рис. 7.2. Розподіл температури поблизу нагрітого тіла

тим більша, чим менший розмір джерела запалювання (нагрітого тіла).

§ 7.2. Кількісна теорія запалювання нагрітим тілом

Розглянемо газ, який знаходиться в посудині з нескінченними плоскими паралельними стінками, одна з яких нагріта до певної температури T_w , а інша підтримується при температурі T_0 . Якщо температура нижче критичної, то в посудині встановиться стаціонарний розподіл температур. Граничний стаціонарний випадок є межею запалювання і визначається (7.1).

Оскільки реакція дуже швидко падає зі зниженням температури (закон Ареніуса), реакція йде в основному в дуже тонкому шарі δ поблизу стінки, а при $X > \delta$ градієнт температур не буде значно відрізнятися від градієнту в інертному середовищі. Тому можна наближено покласти:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x>\delta} \approx \frac{T_s - T_0}{d},$$

де d – відстань між стінками.

З закону Фур'є, потік теплоти до холодної стінки:

$$q_1 = \lambda \frac{T_w - T_0}{d}.$$

Якщо знехтувати зміною концентрації (не враховувати дифузійні процеси), то зміна температури поблизу стінки відбувається згідно рівнянню:

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + QW(T) = 0,$$

де Q – тепловий ефект хімічної реакції.

Інтегруючи останнє рівняння з урахуванням перетворення Франка-Каменецького (4.4) в околі температури гарячої стінки T_w , отримаємо вираз:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \sqrt{\frac{2Q}{\lambda} W(T_w) \frac{RT_w^2}{E}}.$$

Використовуючи закон Фур'є, отримаємо потік теплоти із зони реакції q_2 :

$$q_2 = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \sqrt{\frac{2Q}{\lambda} W(T_w) \frac{RT_w^2}{E}}.$$

При стаціонарному процесі $q_1 = q_2$, а тому можна знайти d :

$$d = \sqrt{\frac{\lambda}{2Q} \frac{(T_w - T_0)^2}{W(T_w)} \frac{E}{RT_w^2}}.$$

Міркуючи аналогічно, можна отримати співвідношення і для найбільш часто в практиці випадки запалювання газу нагрітим сферичним тілом, радіуса R :

$$R = \sqrt{\frac{\lambda}{2Q} \frac{(T_w - T_0)^2}{W(T_w)} \frac{E}{RT_w^2}}.$$

У найбільш загальному випадку запалювання рухомого середовища нагрітим тілом вся реакція локалізується, очевидно, в граничному шарі, оскільки саме тут температура падає від T_w до T_0 . Крім того, реакція протікає енергійно лише в частині граничного шару, що прилягає до тіла. Розпечене тіло створює в прилеглому до нього шарі газу таку температуру, при якій кількість тепла q_2 , що виділяється при реакції в цьому шарі стає рівною, або більшим потоку теплоти q_1 , який повинен відводитися від цього шару назовні за рахунок тепловіддачі. З цього моменту процес в зоні реакції перестає залежати від джерела і може самостійно існувати і переміщуватися в просторі.

Контрольні запитання

1. Які характеристики суміші є визначальними для її займання?
2. Що спільного між явищами самозаймання та запалюванням?
3. Яка критична умова для запалювання суміші?

Задачі

1. Визначити час горіння метано-повітряної суміші в мильній бульбашці радіусом 40 см, нормальна швидкість горіння 0,4 м/с, температура продуктів згоряння 2275 К.

Додатки

Додаток А.

Термодинамічні дані для деяких сполук при 25°C

Таблиця А.1. Термодинамічні дані для деяких сполук при 25°C

Сполука	$M,$ г·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\ominus,$ кДж/моль	$\Delta_f G^\ominus,$ кДж/моль	$S^\ominus,$ Дж/моль	$c_p^\ominus,$ Дж/(моль·К)	$\Delta_c H^\ominus,$ кДж/моль
Вуглець						
C(s), графіт	12.011	0	0	5.740	8.527	-393.51
C(s), алмаз	12.011	+1.895	+2.900	2.377	6.113	-395.40
C(g)	12.011	+716.68	+671.26	158.10	20.838	
C ₂ (g)	24.022	+831.90	+775.89	199.42	43.21	
CO(g)	28.011	-110.53	-137.17	197.67	29.14	
CO ₂ (g)	44.010	-393.51	-394.36	213.74	37.11	
Водень						
H ₂ (g)	2.016	0	0	130.684	28.824	
H(g)	1.008	+217.97	+203.25	114.71	20.784	
H ₂ O(s)	18.015	37.99				
H ₂ O(l)	18.015	-285.83	-237.13	69.91	75.291	
H ₂ O(g)	18.015	-241.82	-228.57	188.83	33.58	
H ₂ O ₂ (l)	34.015	-187.78	-120.35	109.6	89.1	
Азот						
N ₂ (g)	28.013	0	0	191.61	29.125	
N(g)	14.007	+472.70	+455.56	153.30	20.786	
NO(g)	30.01	+90.25	+86.55	210.76	29.844	
N ₂ O(g)	44.01	+82.05	+104.20	219.85	38.45	

Додатки

Речовина	$M,$ $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H^\ominus,$ кДж/моль	$\Delta_f G^\ominus,$ кДж/моль	$S^\ominus,$ Дж/моль	$c_p^\ominus,$ $\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	$\Delta_c H^\ominus,$ кДж/моль
$\text{NO}_2(\text{г})$	46.01	+33.18	+51.31	240.06	37.20	
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$	92.1	+9.16	+97.89	304.29	77.28	
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{с})$	108.01	-43.1	+113.9	178.2	143.1	
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$	108.01	+11.3	+115.1	355.7	84.5	
Кисень						
$\text{O}_2(\text{г})$	31.999	0	0	205.138	29.355	
$\text{O}(\text{г})$	15.999	+249.17	+231.73	161.06	21.912	
$\text{O}_3(\text{г})$	47.998	+142.7	+163.2	238.93	39.20	-890
Фтор						
$\text{F}_2(\text{г})$	38.00	0	0	202.78	31.30	
$\text{F}(\text{г})$	19.00	+78.99	+61.91	158.75	22.74	
Вуглеводневі сполуки						
$\text{CH}_4(\text{г})$, метан	16.04	-74.81	-50.72	186.26	35.31	-890
$\text{CH}_3(\text{г})$, метил	15.04	+145.69	+147.92	194.2	38.70	
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$, ацетилен	26.04	+226.73	+209.20	200.94	43.93	-1300
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$, етен	28.05	+52.26	+68.15	219.56	43.56	-1411
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$, етан	30.07	-84.68	-32.82	229.60	52.63	-1560
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})$, пропен	42.08	+20.42	+62.78	267.05	63.89	-2058
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})$, циклопропан	42.08	+53.30	+104.45	237.55	55.94	-2091
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$, пропан	44.10	-103.85	-23.49	269.91	73.5	-2220
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$, бутан	58.13	-126.15	-17.03	310.23	97.45	-2878
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{г})$, пентан	72.15	-146.44	-8.20	348.40	120.2	-3537

Предметний покажчик

А

Адіабатична температура горіння, 34

В

Вимушене займання, 97

Г

Газова суміш

займиста (вибухова суміш), 25

збагачена суміш, 16

збіднена суміш, 16

квазірівноважна, 25

нерівноважна, 25

рівноважна, 25

стехіометрична суміш, 16

Горіння, 7

ламінарне

зона прогріву, 71

зона реакцій горіння, 71

К

Коефіцієнт надлишку окислювача, 16

Коефіцієнт надлишку палива, 16

Константа рівноваги хімічної реакції, 30, 46

Критичні межі займання, 97

Л

Ланцюгова реакція, 43, 49

П

Парадокс Дар'є-Ландау, 85

Полум'я, 7

С

Стехіометрична займиста суміш, 15

Стехіометричний масовий коефіцієнт, 15

Т

Тепловий вибух, 56

передвибуховий розігрів, 61, 64

температура самозаймання, 60

Термічна дисоціація, 30

Ф

Франка-Каменецького

перетворення, 57, 58, 64, 76, 100

Х

Хімічна кінетика, 39

Ареніуса закон, 41, 100

елементарні реакції, 46

закон діючих мас

термодинамічний, 46

лімітуюча стадія реакції, 46, 49

метод квазістаціонарних

концентрацій, 48

швидкість хімічної реакції, 39

константа швидкості реакції,
40

Ш

Швидкість горіння
нормальна швидкість
поширення полум'я, 69

Література

1. *Atkins P. W., De Paula J. Physical chemistry*. — 9th ed. — W.H. Freeman, W. H. Freeman, 2010. — 1139 p. — ISBN 1-4292-1812-6, 978-1-429-21812-2.
2. *Glassman I., Yetter R. A. Combustion*. — 4-е вид. — Academic Press, 2008. — 794 с. — ISBN 9780120885732.
3. *Handbook of Chemistry and Physics* / ed. by D. R. Lide. — 90th ed. — CRC Press, 2009. — 2760 p.
4. *Law C. K. Combustion Physics*. — 1st ed. — CUP, 2006. — ISBN 9780521154215.
5. *Lieberman M. A. Introduction to Physics and Chemistry of Combustion: Explosion, Flame, Detonation*. — 1st ed. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. — ISBN 9783540787587.
6. *Spakovszky P. Z. S. Thermodynamics and Propulsion*. — eprint: [web.mit.edu](http://web.mit.edu/16.unified/www/SPRING/propulsion/notes/node111.html). — URL: <http://web.mit.edu/16.unified/www/SPRING/propulsion/notes/node111.html>.
7. *Turns R. S. An Introduction to Combustion : Concepts and Applications*. — 3rd ed. — New York : McGraw-Hill, 2012. — 754 p. — ISBN 978-0-07-338019-3.
8. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ*. — Физматлит, 2003. — ISBN 3540677518.
9. *Вильямс Ф. А. Теория горения*. — Физматлит, 1971.
10. *Гельфанд Б. Е., Попов О. Е., Чайванов Б. Б. Водород. Параметры горения и взрыва*. — М.: Физматлит, 2008. — ISBN 978-5-9221-0898-0.
11. *Еремин В. В., Каргов С. И., Кузьменко Н. Е. Задачи по физической химии* / МГУ. — 2000. — URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin1/soderzh.html>.

12. [Журнал «Физика горения и взрыва»](http://www.sibran.ru/journals/FGV) / СО РАН. — URL: <http://www.sibran.ru/journals/FGV>.
13. [Зельдович Я. Б. К теории распространения детонации в газообразных системах](#) // Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. — М.: Наука, 1984. — С. 324—357.
14. *Краснов К. С.* Физическая химия : в 2 т. Т. 1. — 3-е изд. — М. : Высшая школа, 2001. — 512 с.
15. *Ландау Л. Д.* К теории медленного горения // Собрание трудов. Т. 1. — М.: Наука, 1969. — С. 458—466.
16. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1968.
17. [Математическая теория горения и взрыва](#) / Я. Б. Зельдович [и др.]. — Наука, 1980.
18. [Основы практической теории горения](#) / В. В. Померанцев [и др.]. — 2-е изд. перераб. и доп. — Л.: Энергоатомиздат, 1986.
19. *Пономаренко С. М.* Основы фізики горіння. — НТУУ «КПІ», 2016. — 85 с.
20. [Райзер Ю. П. Введение в гидрогазодинамику и теорию ударных волн для физиков](#). — Интеллект, 2011. — 432 с. — ISBN 978-5-91559-084-6.
21. *Семенов Н. Н.* [Газовые взрывы и теория цепных реакций](#) // Успехи физических наук. — 1931. — Т. 11, № 2. — С. 250—275. — DOI: [10.3367/UFNr.0011.193102c.0250](#).
22. *Семенов Н. Н.* [Тепловая теория горения и взрывов](#) // Успехи физических наук. — 1940. — Т. 24, № 8. — С. 433—486.
23. *Семенов Н. Н.* [Цепные реакции](#) // Успехи физических наук. — 1930. — Т. 10, № 2. — С. 191—223. — DOI: [10.3367/UFNr.0010.193002b.0191](#).
24. *Семенов Н. Н.* [Цепные реакции](#). — 2 изд., испр. и доп. — М.: Наука, 1986.
25. *Сполдинг Д. Б.* Горение и массообмен / пер. Р. Н. Гизатуллин, В. И. Ягодкин. — М. : Машиностроение, 1985. — 237 с.
26. *Сполдинг Д. Б.* Основы теории горения / пер. Л. А. Клячко, М. П. Самозванцева. — М. : ГЭИ, 1959. — 320 с.
27. *Фарадей М.* [История свечи](#). Вып. 2. — Наука, 1980. — (Библиотечка «Квант»).
28. *Франк-Каменецкий Д. А.* [Диффузия и теплопередача в химической кинетике](#). — Наука, 1987.

-
29. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — 3-е вид. — М. : Наука, 1987. — 502 с.
 30. *Химия горения* / под ред. У. Гардинер. — Мир, 1988.
 31. *Хитрин Л. Н.* *Физика горения и взрыва*. — М.: МГУ, 1957.